

УДК 547.972:547.973:547.977

ПРИРОДНЫЕ КРАСЯЩИЕ ВЕЩЕСТВА

Н. С. Вульфсон

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение	653
2. Красящие вещества алифатического и алициклического ряда	653
3. Красящие вещества ароматического ряда	654
4. Красящие вещества гетероциклического ряда	658

1. ВВЕДЕНИЕ

Природными красящими веществами называются сложные органические соединения, вырабатываемые живыми организмами и окрашивающие различные животные и растительные клетки и ткани, обуславливая все цветовое многообразие живой природы.

Уже со времен глубокой древности, на ранних ступенях цивилизации, человек для удовлетворения своих эстетических потребностей стал применять природные красящие вещества. До второй половины XIX века многие природные красители применяли для окраски текстильных изделий, кожи, бумаги, парфюмерных изделий, пищевых продуктов и др. С развитием промышленности органического синтеза, и особенно анилино-красочной промышленности, природные красящие вещества не выдержали конкуренции с синтетическими красителями и, в подавляющем большинстве случаев, утратили былое практическое значение. Однако значение природных красящих веществ не исчерпывается их практическим применением для целей крашения. Большинство из них играет существенную роль в жизни тех организмов, которыми они продуцируются. Многие природные красящие вещества обладают значительной физиологической и антибиотической активностью и часто применяются в качестве лечебных средств.

Красящие вещества весьма широко распространены в природе и в химическом отношении крайне многообразны¹. Классификация их возможна по различным признакам, например, по происхождению и нахождению в природе (красители животные, красители растительные, красители крыльев бабочек, красители цветов и плодов и т. д.). Однако во многих случаях в различных природных источниках встречаются одни и те же, или близкие по строению красящие вещества и поэтому наиболее целесообразной классификацией (принятой и в этой статье) является обычная классификация органических соединений по функциональному признаку².

2. КРАСЯЩИЕ ВЕЩЕСТВА АЛИФАТИЧЕСКОГО И АЛИЦИКЛИЧЕСКОГО РЯДА

Сюда в основном относятся так называемые полиеновые красители или каротиноиды³⁻⁵. Это соединения, содержащие длинные цепи углеродных атомов с системой сопряженных двойных связей, наличие которой и обуславливает их окраску. С увеличением длины сопряженной

ТАБЛИЦА 1

R	R'	Наименование	Цвет	Т. пл., °C	Нахождение в природе
Углеводороды					
1	1	Нейропорин	оранжево-желтый	124	в грибах <i>Neorospora crassa</i> ; в мутантах красных дрожжей
2	2	Ликопин	красный	173	<i>Rhodotorula rubra</i>
3	3	β-Каротин	фиолетовый	181—184	в плодах <i>Solanum lycopersicum</i> и мн. др.
3	4	α-Каротин	»	187—188	широко распространен в растительном мире, микроорганизмах, грибах, водорослях, в желтке яиц, молоке и др.
2	3	γ-Каротин	»	176,5—178	сопутствует β-каротину
Спирты					
2	5	Ликоксантин	фиолетово-красный	168	в плодах <i>Solanum dulcamara</i> и др.
2	6	Рубиксантин	красный	160	в плодах <i>Rosa rubiginosa</i> и др.
2	22	Зелаксантин	темно-красный	204—210	в ягодах <i>Celastrus scandens</i> L.
3	6	Криптоксантин	красный	169	широко распространен в растительном мире (ягодах, плодах, цветах, лишайниках, грибах, микроорганизмах)
6	6	Зеаксантин	желтовато-красный	204—206	то же
6	7	Ксантофил	красный	192—193	в оперении птиц: <i>Chrysoena victor</i> , <i>Rupicola peruviana</i>
5	5	Ликофил	фиолетово-красный	179	то же, что и зеаксантин; в оперении птиц: <i>Emberiza citrinella</i> , <i>E. icterica</i> , <i>Oriolus oriolus</i>
7	7	Эшшольтс-ксантин	фиолетовый	185—190	в лепестках <i>Eschscholtzia californica</i>
Кетоны и кетоспирты					
3	8	Миксоксантин	фиолетовый	168—169	в водорослях <i>Rivularia nitida</i> и др.
9	9	Родоксантин	синева-черный	219	в листьях <i>Cryptomeria japonica</i> , <i>Cupressus naitnocksii</i> и др.
10	10	Кантаксантин		213	в оперении птиц <i>Phoenicircus nigricollis</i> , <i>Megalopereria magnifica</i>
11	11	Астацин	фиолетовый	240—243	в грибах <i>Cantharellus cinnabarinus</i> ; в оранжевых мутантах <i>Corynebacterium michiganense</i>
12	12	Астаксантин	красный	215—216	в панцире омара <i>Astacus gammarus</i> L.; в оперении птиц <i>Laniarius atrococcineus</i> , <i>L. barbarus</i> , <i>L. erythrogaster</i> и др.
6	8	Капсантин	красный	175—176	в низших растениях и оперении птиц <i>Laniarius atrococcineus</i> , <i>L. erythrogaster</i> и др.
14	14	Капсорубин	фиолетово-красный	201	в плодах <i>Capsicum annum</i> L.; в цветах <i>Tecoma radicans</i> и др.
15	15	Фукоксантин	коричнево-красный	166—168	в кожуре плодов <i>Capsicum annum</i> L.
					в различных водорослях

ТАБЛИЦА 1 (продолжение)

R	R'	Наименование	Цвет	Т. пл., °C	Нахождение в природе
Альдегиды, кислоты, эфиры					
6	21	β-Цитраурин	фиолетово-красный	147	в кожуре апельсинов
16	17	Биксин		198	в кожуре семян <i>Bixa orellana</i> L.
3	18	Торулародин	»	201—203	в дрожжах <i>Torula rubra</i>
19	19	Кроцетин		275—276	в плодах <i>Gardenia grandiflora</i> и др.
20	20	Кроцин	коричнево-красный	186 (разл.)	в <i>Crocus sativus</i> L.
Окиси					
3	23	β-Каротин-эпоксид	оранжевый	~160	в кожуре апельсинов
4	23	α-Каротин-эпоксид	»	175	в цветах <i>Tragopogon pratensis</i> и <i>Ranunculus acer</i>
4	24	Тролликсантин	коричнево-желтый	155—156	в цветах <i>Trollius europaeus</i>
24	6	Антераксантин		205—207	в плодах и цветах <i>Capsicum annuum</i> и др.
24	24	Виолаксантин		200	в цветах <i>Viola tricolor</i>
Фураноокиси					
3	26	Цитроксантин	желтовато-оранжевый	163—164	в кожуре апельсинов
4	26	Флавохром	желтый	176—178	в цветах <i>Ranunculus acer</i>
2	26	Рубихром	красновато-фиолетовый	154	в цветах <i>Tagetes patula</i>
7	26	Флавоксантин	желтый		в цветах <i>Ranunculus acer</i> , <i>Ulex europaeus</i> и др.
27	27	Ауроксантин	»	203	в цветах <i>Viola tricolor</i>

* Значения R и R' см. приложение 1 на стр. 654.

встречаются в виде гликозидов (во всех таблицах приведены только агликоны). Антрахинонам близки по строению гиперичин (V, R=CH₃) и псевдогиперичин (V, R=CH(OH)CH₃), темно-фиолетовый и темно-красный красители цветов *Hypericum perforatum*, обладающие фотодинамическими свойствами¹⁵, и другие биантрахиноны¹⁶.

Среди природных красящих веществ ароматического ряда также имеются соединения, обладающие физиологической и антибиотической активностью (например, витамин К, куркумин, многие хиноны и др.). К частично гидрированным ароматическим природным красящим веществам относятся антибиотики группы тетрациклина, окрашенные в желтый цвет.

Несколько особняком от рассмотренных выше стоит желтый краситель аристолохин (10-нитро-8-метокси-3,4-метилendioксифенантренкарбоновая-1 кислота), т. пл. 281—286°, выделенный из корней *Aristolochia clematitis*.

Многие природные красители ароматического ряда раньше широко применялись для целей крашения; например, ализарин (основное красящее вещество краппа, содержащего также пурпурин, ксантопурпурин, мунджистин и рубиадин), картамин, куркумин (применяемый и в настоящее время в качестве индикатора в ацидометрии), кошениль и др.

ТАБЛИЦА 2

Халконы I *

Заместители **	Наименование	Цвет	Т. пл., °C	Нахождение в природе
$R'_1=R'_3=R_3=OH$	Изоквири- тигенин	желтый	200—204	в корнях <i>Glycyrrhi- za glabra</i>
$R'_1=R_3=OH$; $R'_3=OCH_3$	2,4'-диокси- 4-метокси- халкон	«	172—176	в смоле из <i>Xantho- rorea australis</i>
$R'_1=R'_3=R_2=R_3=OH$	Бутенин	«	214—215	в цветах <i>Butea frondosa</i> и др.
$R'_1=R'_2=OH$; $R'_3=R'_4=R'_6=OCH_3$	Педицин	оранжево- красный	143—145	в листьях <i>Didymo- carpus pedicellata</i>
$R'_1=R'_2=R'_3=R_2=R_3=OH$	Оканин	оранжевый	235—240	в сердцевине дере- ва <i>Cyclocodiscus ga- bunensis</i> Harns., в цветах <i>Coreopsis maritima</i> , <i>C. gigan- tea</i>
$R'_1=R'_3=R'_4=R_2=R_3=OH$	Неоплати- менин	«	232	в сердцевине дере- ва <i>Plathymenia re- ticulata</i> Benth.
$R'_2+R'_3=OCH_2O$; $R_1=R_3=R_5=OH$	Гиссопин	«	265—270	в грибах <i>Capsella bursa-pastoris</i>
$R'_1=R'_2=R'_3=R'_5=R_3=OH$	Картамин	желтый	—	в пыльце цветов <i>Carthamus tinctori- us</i>

* Формулы соединений для всех таблиц и текста см. в приложении 2 стр. 668, 669.

** Во всех таблицах не указанные $R=H$.

ТАБЛИЦА 3

Бензохиноны II

Заместители	Наименование	Цвет	Т. пл. °C	Нахождение в природе
$R_1=R_4=OCH_3$	2,6-Димето- ксибензохи- нон	желтый	250—251	в стеблях <i>Adonis vernalis</i> L.
$R_1=R_3=OH$; $R_4=n-C_{11}H_{23}$	Эмбелин	оранжево- желтый	142—144	в ягодах <i>Embelia ribes</i> Burm. и др.
$R_1=R_3=OH$; $R_4=n-C_{13}H_{27}$	Рапанон	оранжевый	141—142	в корне и древеси- не <i>Rapanea maxi- mowiszii</i> Koidz.
$R_1=R_3=OH$; $R_2=CH_3$; $R_4=C_{19}H_{37}$	Мезахинон	оранжево- красный	122	в плодах <i>Maesa ja- ponica</i> Moritz
$R_1=R_3=OH$; $R_2=R_4=C_6H_5$	Полипоро- вая к-та	коричнево- фиолетовый	305	в грибах <i>Polyporus rutilans</i> и др.
$R_1=R_3=OH$; $R_2=R_4=p-C_6H_4OH$	Атроментин	коричневый		в грибах <i>Agaricus atromentosus</i> и др.
$R_1=OH$; $R_2=R_4=o-C_6H_4COOH$; $R_3=CH=CHCH=CHCOOH$	Мускару- фин	оранжево- красный	275,5	в грибах <i>Amanita muscaria</i> L.

ТАБЛИЦА 4

Нафтохиноны III

Заместители	Наименование	Цвет	Т. пл., °С	Нахождение в природе
$R_1=OH$	Лаусон	светло-желтый	192—195	в листьях <i>Lawsonia inermis</i> L.
$R_3=OH$	Юглон	коричнево-красный	153—154	в оболочке грецкого ореха <i>Juglans regia</i>
$R_1=OCH_3$	2-Метокси-нафтохинон-1,4	желтый	183,5	в листьях <i>Impatiens balsamina</i> L.
$R_1=CH_3$; $R_2=OH$	Фтиакол	»	173—175	пигмент туберкулезных бактерий
$R_1=CH_3$; $R_3=OH$	Плюмбагин	золотисто-желтый	76—78	в корнях <i>Plumbago europaea</i> L. и др.
$R_1=CH_3$; $R_2=R_3=OH$	Дрозерон	желтый	178—181	в корнях <i>Drosera peltata</i>
$R_1=CH_3$; $R_2=R_3=R_4=OH$	Оксидрозерон	красный	192—193	в клубнях <i>Drosera whittakerii</i>
$R_1=OH$; $R_2=CH_2CH=C(CH_3)_2$	Лапахол	желтый	139—142	в сердцевине дерева <i>Avicennia tomentosa</i>
$R_1=CH(OH)CH_2CH=C(CH_3)_2$; $R_3=R_4=OH$	Алканнин	коричнево-красный	147—149	в корнях <i>Anchusa tinctoria</i> и др.
$R_1=OH$; $R_2=CH_2CH=C(CH_3)CH_2OH$	Ломатиол	желтый	127—128	в семенах <i>Lomatia ilicifolia</i> и др.
$R_1=CH_3$; $R_2=$ фитил	Витамин К	»	масло	в <i>Alfalfa</i> и других зеленых растениях

4. КРАСЯЩИЕ ВЕЩЕСТВА ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКОГО РЯДА

а. Кислородсодержащие гетероциклы. Сюда относятся желтый краситель понгамол (4-метокси-5-ацетилбензоилбензофуран), т. пл. 128—129°, выделенный из корня *Tephrosia lanceolata* и усниновая кислота (7,81диокси-2-кето-3,8-диацетил-4а,6-диметил-2,4-а-дигидробензофуран), т. пл. 203°, — желтый краситель, встречающийся во многих лишайниках, например, в *Usnea barbata*. К производным дигидрофурана относится лактон пульвиновой кислоты (VI, $R=H$), т. пл. 221—222°, светло-желтый краситель лишайника *Sticta coronata* и др., салицин (VI, $R=OH$), т. пл. 244—245°, оранжево-красный краситель лишайника *Calycium chryscephalum* и др., дигидрофураноны (VII, табл. 6), а также кумараноны⁹, пятичленные циклические изомеры халконов и флавононов (VIII, табл. 7).

Наиболее широко представлены в природе красители, производные хромана¹⁷. К ним относятся флавоноиды¹⁸⁻²⁵: флавоны²⁶ (IX, $X=H$; табл. 8), флавонолы (IX, $X=OH$, OCH_3 , OSO_3K , табл. 9), флаваноны (X, $X=H$; табл. 10) и флавананол (X, $X=OH$; табл. 10), антоцианы²⁷⁻²⁹ (XI, табл. 11) и изофлавоны^{30, 31} (XII, табл. 12). К группе изофлавонов относятся также желтые красители: осейин (XIII, $R=H$), т. пл. 189°, и полифорин (XIII, $R=OH$), т. пл. 200,5°, содержащиеся в плодах *Maclura pomifera* Raf. Хромановое кольцо содержат также тем-

ТАБЛИЦА 5

Антрахиноны IV

Заместители	Наименование	Цвет	Т. пл., °С	Нахождение в природе
$R_2=OH$	2-оксиантрахинон	желтый	302—306	в корнях <i>Oldenlandia umbellata</i> L.
$R_1=R_2=OH$	Ализарин	оранжево-красный	289—290	в корнях <i>Rubia tinctorum</i>
$R_1=OCH_3$; $R_2=OH$	α -Метилловый эфир ализарина	оранжевый	178—179	в корнях <i>Oldenlandia umbellata</i> L.
$R_2=OCH_3$; $R_3=OH$	Монометилловый эфир гистазарина	желтовато-оранжевый	232—235	То же
$R_1=R_3=OH$	Пурпуроксантин (ксантопурпурин)	желтый	268—270	в корнях <i>Rubia tinctorum</i> , <i>R. sikkimensis</i>
$R_1=R_2=R_3=OH$	Антрагаллол	оранжевый	310—314	в коре <i>Coprosma lucida</i>
$R_1=R_3=OH$; $R_2=OCH_3$	2-Метилловый эфир антрагаллола	желтый	218—220	в коре <i>Coprosma lucida</i>
$R_1=R_2=OCH_3$; $R_3=OH$	1,2-Диметилловый эфир антрагаллола	»	230—232	в коре <i>Coprosma lucida</i> , <i>Oldenlandia umbellata</i> L.
$R_1=R_3=OCH_3$; $R_2=OH$	1,3-Диметилловый эфир антрагаллола	»	209	в коре <i>Oldenlandia umbellata</i> L.
$R_1=R_2=R_4=OH$	Пурпурин	оранжево-желтый	253—259	в коре <i>Rubia tinctorum</i>
$R_2=CH_3$	Тектохинон	светло-желтый	175—177	в древесине <i>Tectona grandis</i>
$R_2=CH_3$; $R_3=OH$	3-окси-2-метилантрахинон	желтый	302	в коре <i>Coprosma lucida</i>
$R_1=R_3=OH$; $R_2=CH_3$	Рубиадин	желтый	297	в корнях <i>Rubia tinctorum</i> , в коре <i>Coprosma lucida</i>
$R_1=OCH_3$; $R_2=CH_3$; $R_3=OH$	1-метилловый эфир рубиадина	золотисто-желтый	290—291	в корнях <i>Morinda longiflora</i>
$R_1=OCH_3$; $R_2=OH$; $R_3=CH_3$	Дигитолутеин	желтый	222	в листьях <i>Digitalis lutea</i> , <i>D. purpurea</i>
$R_1=R_6=OH$; $R_3=CH_3$	Хризофановая кислота	золотисто-желтый	193—196	в корнях <i>Rumex patientia</i> , <i>R. obtusifolius</i>
$R_1=R_6=OH$; $R_2=CH_3$	Соранидиол	оранжево-желтый	287—289	в коре корневища <i>Morinda umbellata</i> , <i>M. citrifolia</i>
$R_1=R_4=R_5=OH$; $R_2=CH_3$	2-Метил-1,4,5-триоксиантрахинон	темно-красный	218	в мицелиях <i>Penicillium islandicum</i> Sopp.
$R_1=R_5=R_6=OH$; $R_2=CH_3$	Мориндон	оранжево-красный	281—284	в коре корневища <i>Morinda umbellata</i>
$R_3=R_5=R_6=OH$; $R_2=CH_3$	Хризарон	золотисто-желтый	165—166	в корнях <i>Rheum raphaniticum</i> L.
$R_3=R_5=R_6=OH$; $R_2=CH_3$	Рабабберон	оранжево-желтый	212	в корнях <i>Rheum palmatum</i> , <i>R. officinale</i>
$R_4=R_5=R_7=OH$; $R_2=CH_3$	Эмодин	оранжево-красный	254—256	в коре <i>Rhamnus purshiana</i> , в корнях <i>Rheum palmatum</i>
$R_4=R_5=OH$; $R_7=OCH_3$; $R_2=CH_3$	Фисцион	оранжево-желтый	203—207	в лишайнике <i>Parmelia parietina</i>
$R_4=R_5=R_6=OH$; $R_2=CH_3$	Гельминтоспорин	красновато-коричневый	226—227	в мицелиях <i>Helminthosporium graminum</i> Rabenhorst

ТАБЛИЦА 5 (продолжение)

Заместители	Наименование	Цвет	Т. пл., °C	Нахождение в природе
$R_1=R_4=R_5=OH; R_2=CH_3$	Исландицин	красный	218	в мицелиях различных штаммов <i>Penicillium islandicum</i> Sopp.
$R_1=R_4=R_5=R_7=OH; R_2=CH_3$	Катенарин	красный	246	в мицелиях <i>Helminthosporium graminum</i> Rabenhorst
$R_1=R_4=R_5=OH; R_7=OCH_3; R_2=CH_3$	Эритроглауцин	красный	205—206	в мицелиях <i>Penicillium glaucum</i>
$R_1=R_4=R_5=R_8=OH; R_2=CH_3$	Цинодоитин	красновато-коричневый	260	в мицелиях <i>Helminthosporium cynodontis</i> Marignoni
$R_1=R_5=R_6=R_7=OH; R_2=CH_3$	Копареолатин	темно-красный	298	в коре <i>Coprosma areolata</i>
$R_1=R_8=OH; R_3=CH_2OH$	Алоэ-эмодин (ротлерин)	оранжево-желтый	223—225	в коре <i>Rhamnus purshiana</i>
$R_1=R_3=OH; R_2=CH_2OH$	Люцидин	желтый	>330	в коре <i>Coprosma lucida</i> , <i>C. acerosa</i>
$R_4=R_5=R_7=OH; R_2=CH_2OH$	Цитреорозеин	темно-оранжевый	288	в мицелиях <i>Penicillium cyclopium</i>
$R_5=R_7=OH; R_4=OCH_3; R_1=CH_2OH$	Карвиолин	желтый	280 (разл.)	в мицелиях <i>Penicillium carminoviolaceum</i>
$R_4=R_5=OH; R_7=OCH_3; R_2=CH_2OH$	Феллацин	желтовато-коричневый	245—248	в лишайнике <i>Xanthoria fallax</i> Arc.
$R_3=R_4=R_5=R_6=R_7=OH; R_2=CH_2OH$	Аспертецин	оранжево-красный	—	в мицелиях <i>Aspergillus quadrilineatus</i>
$R_4=R_5=OH; R_7=OCH_3; R_2=C_3H_6OH$	Налжиовензин	оранжевый	199—200	в мицелиях <i>Penicillium nagliovensis</i> Laha
$R_1=Cl; R_4=R_5=OH; R_7=OCH_3; R_2=C_3H_6OH$	Налжиолаксин	желтый	248—248,5	То же
$R_1=OCH_3; R_2=CHO; R_3=OH$	Дамнаканталь	оранжево-желтый	208	в корнях <i>Damnacanthus major</i> , <i>D. indicum</i>
$R_4=R_5=OH; R_2=COOH$	Реин	оранжевый	321	в корнях <i>Rheum palmatum</i>
$R_1=R_3=OH; R_2=COOH$	Мунжистин	оранжево-желтый	231	в корнях <i>Ribia munjista</i>
$R_1=R_2=R_4=OH; R_3=COOH$	Псевдопурпурин	красный	220—224 (разл.)	в корнях <i>Rubra cordifolia</i>
$R_4=R_5=R_7=OH; R_2=COOH$	Эмодиновая кислота	оранжево-желтый	363—365 (разл.)	в мицелиях <i>Penicillium cyclopium</i> Westling
$R_1=R_6=R_8=OH; R_2=COOH; R_3=CH_3$	Эндокроцин	оранжевый	318 (разл.)	в лишайнике <i>Nephrotopsis endocrocea</i> Asachina
$R_1=R_3=R_6=R_8=OH; R_2=COOCH_3; R_7=CH_2OH$	Родокладоновая кислота	рубиново-красный		в плодах ряда <i>Cladonia</i>
$R_1=R_3=R_4=R_6=OH; R_8=CH_3; R_5=COOH; R_2=CO(CHOH)_4CH_3$	Карминовая кислота	красный		красящее вещество кошенили
$R_1=R_3=R_4=R_6=OH; R_8=CH_3; R_5=COOH; R_2=COCH_3$	Кермесовая кислота	красный		То же

ТАБЛИЦА 6

Дигидро- α -фураноны VII

Заместители	Наименование	Цвет	Т. пл., °C	Нахождение в природе
$R_1=OH$	Пульвиновая кислота	желтый	215—217	в лишайнике <i>Sticta coronata</i>
$R_1=NHCH(COOCH_3)CH_2-CH(CH_3)_2$	Епанофин	»	135—136	в лишайнике <i>Lecanora epanora</i> Acl
$R_1=NHCH(COOCH_3)CH_2-C_6H_5$	Ризокарповая кислота	лимонно-желтый	177—179	в лишайнике <i>Rhizocarpon geographicum</i>
$R_1=OCH_3$	Вульпиновая кислота	желтый	146—148	в лишайнике <i>Cetraria vulpina</i>
$R_1=OC_2H_5$	Каллопизминовая кислота	лимонно-желтый	127—128	в лишайнике <i>Callopisma vitellinum</i> Ehrhard
$R_1=R_3=OCH_3$	Пинастриновая кислота	золотисто-желтый	203—205	в лишайнике <i>Cetraria pinastri</i>
$R_1=R_2=OCH_3$	Лепрапиновая кислота	»	159—160	в лишайнике <i>Leparia citrina</i>

ТАБЛИЦА 7

Кумараны VIII

Заместители	Наименование	Цвет	Т. пл., °C	Нахождение в природе
$R_2=R'_1=R'_2=OH$	Сульфуретин	желтый	280—285	в цветах <i>Cosmos sulphureus</i>
$R_2=R_3=R'_1=R'_2=OH$	Ауреусидин	желтый	270—275	аглюкон красителя цветов <i>Oxalis cernua</i> и др.
$R_1=R_2=R'_1=R'_2=OH$	Маритиметин	»	—	в цветах <i>Coreopsis maritima</i>
$R_2=R'_1=R'_2=OH$ $R_1=OCH_3$	Лептозидин	оранжево-желтый	252—254	в лепестках <i>Coreopsis grandiflora</i>

но-красные красители дракородин (XIV, $R=CH_3$, $R'=H$), т. пл. 168—169° (с разложением), содержащийся в смоле *Deamonorops draco* и караюрин (XIV, $R=OH$, $R'=OCH_3$), т. пл. 205—207°, встречающийся в листьях *Bignonia chica*; красный краситель дракорубин (XV), т. пл. 315°, содержащийся в смоле *Deamonorops draco*, и другие бифлаваноидные красители^{32, 33}; желтый краситель ротлерин (XVI), т. пл. 200—207°, и изоротлерин (XVII), т. пл. 182°, содержащиеся в плодах *Rottleria tinctoria* Roxb³⁴; дегидродегуелин (XVIII, $R=H$), т. пл. 232—233°, встречающийся в семенах *Tephrosia vogelii* и дегидротоксикарол (XVIII, $R=CH_3$), т. пл. 234°, встречающийся в корнях растений семейства *Derris*.

К производным кумарина относятся желтые красители: дафнетин — 7,8-диоксикумарин, т. пл. 255—256°, аглюкон глюкозида дафнина, содержащегося в коре *Daphne alpina*; еллаговая кислота (XIX, $R=OH$), широко распространенная в древесине многих пород, например, в *Quebracho colorado*, ее диметилловый эфир (XIX, $R=OCH_3$), т. пл. 337—338°, встречающийся в корнях *Euphorbia formosana* Hay; лютиновая кислота (XX), т. пл. 338—342° (с разложением), красный краситель плодов

ТАБЛИЦА 8

Флавоны IX, X=H

Заместители	Наименование	Цвет	Т. пл., °C	Нахождение в природе
$R_1=R_4=OH$	Приметин	желтый	230—231	в листьях <i>Primula modesta</i>
$R_1=R_3=OH$	Хризин	»	275	в сердцевине дерева <i>Pinus strobus</i> и др.
$R_1=OH$; $R_3=OCH_3$	Тектохризин	»	163	в сердцевине дерева <i>Pinus strobus</i> и др.
$R_1=R_2=R_3=OH$	Байкалеин	желтовато-коричневый	264—265	в корне <i>Oroxylum indicum</i> Vent.
$R_1=R_3=OH$; $R_2=OCH_3$	Ороксиллин А	желтый	231—232	То же
$R_1=R_3=OH$; $R_4=OCH_3$	Вогонин	»	199—201	в корне <i>Scutellaria baicalensis</i>
$R_1=R_3=OH$; $R_2=R'_3=OCH_3$	Пектолинаригенин	»	215—219	агликон красителя цветов <i>Linaria vulgaris</i> L.
$R_1=R_3=R'_2=R'_3=OH$	Лютеоллин	»	328—330	в цветах <i>Reseda luteola</i> L. и др.
$R_1=R_3=R'_3=OH$; $R'_2=OCH_3$	Хризозериол	»	330—331	в ботве <i>Eriodictyon glutinosum</i> Benth.
$R_1=R_3=R'_2=R'_3=OH$; 	Фукугетин	»	288—290	в коре <i>Garcinia spicata</i>
$R_2=n-HOC_6H_4CH(O)-CHCO$ $R_1=R_2=R_3=R_4=R'_2=R'_3=OCH_3$	Нобилетин	»	134—137	в кожуре <i>Citrus nobilis</i> Lour.
$R_1=R_3=R'_1=R'_3=OH$	Лотофлавин	»	—	агликон красителя из <i>Lotus arabicus</i> L.
$R_1=R_3=R'_2=R'_3=R'_4=OH$; $R_4=OCH_3$	Акраммерин	коричневый	335—340	в стручках <i>Gleditschia triacanthos</i>
$R_1=R_3=R'_3=OH$; $R'_2=R'_4=OCH_3$	Трицин	желтый	191—192	в листьях <i>Triticum dicoccum</i>

Terminalia chebula и др. К этой же группе относятся ксантоны (XXI; табл. 13). Кислородсодержащим гетероциклическим соединением оказалась также телефоровая кислота (XXII), черно-фиолетовый краситель многих видов *Thelephora*, которому ранее приписывалось строение производного фенантрена. Несколько особняком стоят бразилеин (XXIII, R=H) и гематоксилин (XXIII, R=OH), выделенные из древесины красного дерева (семейство *Leguminosae*) и кампешового дерева (*Haematoxylon campechianum*). Эти вещества, будучи сами бесцветными, широко применялись для крашения хлопка по протраве (синевато-красные и фиолетовые выкраски).

Многие красители рассмотренных выше групп встречаются в виде гликозидов (некоторые исключительно) ^{31, 35}. Чаще всего углеводом является глюкоза, но встречается также рамноза, галактоза, арабиноза и др.

б. Азотсодержащие гетероциклы. Производные индола. К числу самых старых природных красящих веществ, применявшихся человеком

ТАБЛИЦА 9

Флавонолы IX

Заместители	Наименование	Цвет	Т. пл., °C	Нахождение в природе
$X=OH$ $R_1=R_3=OH$	Галангин	желтый	216—221	в корнях <i>Alpinia officinarum</i> Hance
$R_1=OH$; $R_3=OCH_3$	Изальпинин	»	195	в семенах <i>Alpinia chinensis</i> Rosc.
$R_1=R_3=R'_1=OH$	Датисцетин	»	268—273	агликон красителя из листьев <i>Datisca cannabina</i> L.
$R_1=R_3=R'_3=OH$	Кемферол	»	275—277	в листьях <i>Delphinium consolida</i> и др.
$R_1=R'_3=OH$; $R_3=OCH_3$	Рамноцитрин	»	221—222	в ягодах <i>Rhamnus cathartica</i>
$R_1=R_3=OH$; $R'_3=OCH_3$	Кемферид	»	225—229	в корне <i>Alpinia officinarum</i> Hance
$R_1=R_4=R'_3=OH$	Пратолетин	»	285	в цветах <i>Trifolium pratense</i>
$R_1=R_3=R_4=R'_3=OH$	Гербацетин	»	280—283	в цветах <i>Gossypium indicum</i>
$R_1=R_3=R'_3=OH$; $R_4=OCH_3$	Тамбулетин	»	269—271	в семенах <i>Xanthoxylum acanthopodium</i>
$R_1=OH$; $R_3=R_4=$ $=R'_3=OCH_3$	Тамбулин	»	205	в плодах <i>Xanthoxylum acanthopodium</i>
$R_3=R'_2=R'_3=OH$	Физетин	»	330 (разл.)	в древесине <i>Rhus cotinus</i> L. и др.
$R_1=R_3=R'_2=R'_3=OH$	Кверцетин	»	312—316 (разл.)	в ботве <i>Erica vulgaris</i> и мн. др.
$R_2=R_3=R'_3=OH$; $R_1=OCH_3$	Азалеатин	»	~320	в цветах <i>Rhododendron mucronatum</i>
$R_1=R_2=R'_3=OH$; $R_3=OCH_3$	Рамнетин	»	220—295	в ягодах <i>Rhamnus tinctoria</i> и др.
$R_1=R_3=R'_3=OH$; $R'_2=OCH_3$	Изорамнетин	»	~305 (разл.)	в лепестках <i>Cheiranthus cheiri</i> и др.
$R_1=R'_3=OH$; $R_3=R'_2=$ $=OCH_3$	Рамназин	»	214—218	агликон красителя из ягод <i>Rhamnus</i>
$R_1=R'_2=OH$; $R_3=R'_3=$ $=OCH_3$	Омбуин	желтовато-коричневый	229—230	агликон красителя из листьев <i>Phytolacca dioica</i> L.
$R_1=R_2=R_3=R'_2=R'_3=OH$	Кверцетагенин	желтый	316—320	в цветах <i>Tagetes patula</i> и др.
$R_1=R_3=R'_2=R'_3=OH$; $R'_1=OCH_3$	Патулетин	»	262—264	в цветах <i>Tagetes patula</i>
$R_1=R'_3=OH$; $R_2=R_3=$ $=OCH_3$	Хризоспленетин	»	158—159	агликон красителя из ботвы <i>Chrysosplenium japonicum</i>
$R_1=R_3=R_4=R'_2=R'_3=OH$	Госсипетин	»	311—313	в цветах <i>Hibiscus sabdariffa</i> и др. агликон красителя цветов сем. <i>Gossypium</i>

ТАБЛИЦА 9 (продолжение)

Заместители	Наименование	Цвет	Т. пл., °C	Нахождение в природе
$R_1=R_3=R'_1=R'_3=OH$	Морин	светло-желтый	286—290	в древесине <i>Morus tinctoria</i> L.
$R_3=R'_2=R'_3=R'_4=OH$	Робинетин	желтый	324—334	в древесине <i>Robinia pseudacacia</i>
$R_1=R_3=R'_2=R'_3=R'_4=OH$	Мирицетин	»	350—357	в коре <i>Myrica nagi</i> и др.
$R_1=R_3=R_4=R'_2=R'_3=$ $=R'_4=OH$ $X=OCH_3$	Гибисцетин	»	340—350	в цветах <i>Hibiscus sabdariffa</i>
$R_2=R'_3=OH$; $R_1=R_2=$ $=R_4=OCH_3$	Каликоптерин	желтый	224	в листьях <i>Digitalis thapsi</i>
$R'_1=R'_2=OH$; $R_3=R'_3=$ $=OCH_3$	Аянин	оранжево-желтый	172—173	в сердцевине дерева <i>Distemonanthus benthamianus</i>
$R_1=R_2=R'_2=OH$; $R_3=$ $=R'_3=OCH_3$	Оксиаянин В	желтый	208—209	То же
$R_1=OH$; $R_2=R_3=R'_2=$ $=R'_3=OCH_3$	Артемитин	»	261—264	в <i>Artemisia absinthium</i>
$R_1=R'_3=OH$; $R_3=R_4=$ $=R'_2=OCH_3$	Тернатин	»	210—210,5	в коре <i>Melicope ternata</i> , <i>M. simplex</i>
$R_1=R_3=OH$; $R_2=R_4=$ $=R'_2=R'_3=OCH_3$	Эриантин	»	161	в <i>Blumea eriantha</i>
$R_1=R'_2=R'_3=OH$; $R_3+R_4=OCH_2O$	Варангин	»	277—278	в коре <i>Melicope ternata</i>
$R_1=OH$; $R_2=R_3=OCH_3$; $R'_2+R'_3=OCH_2O$	Мелисимплин	»	234—236	в коре <i>Melicope simplex</i>
$R_1=R'_2=R'_5=OH$; $R_3=$ $=R'_3=OCH_3$	Оксиаянин А	»	229—230	в сердцевине дерева <i>Distemonanthus benthamianus</i>
$R_1=OH$; $R_2=R_4=R'_2=$ $=R'_3=R'_4=OCH_3$ $X=OSO_3K$	Гарденин	»	163—164	в смолистом выделении <i>Gardenia lucida</i> Roxb.
$R_1=R_3=R'_3=OH$; $R'_2=OCH_3$	Персикарин	желтый	280 (разл.)	в листьях <i>Polygonum hydropiper</i> L.
$R_1=R'_3=OH$; $R_3=$ $=R'_2=OCH_3$	7-Метилловый эфир персикарина	»	212—213	в листьях <i>Polygonum Hydropiper</i> L.

ТАБЛИЦА 10

Флаванолы X, X=H

Заместители	Наименование	Цвет	Т. пл., °C	Нахождение в природе
$R_1=R_2=R_3=R'_3=OH$	Картамин	желтый	218	агликон красителя цветов <i>Carthamus tinctorius</i>
$R_1=R_2=R'_1=R'_2=OH$	Гомоэриодиктиол	»	223—225	в ботве <i>Eriodictyon glutinosum</i> Benth.
$R_2=R'_1=R'_2=OH$; $R_3=OCH_3$	Метоксибутин	»	195—197	в лепестках <i>Coreopsis grandiflora</i> Nutt.
$R_1=R_2=R'_1=OH$; $R'_2=OCH_3$	Гесперитин	»	224—225	агликон красителя цитрусовых
Флаванол, X, X=OH $R_1=R_2=OH$	Пинобанксин	»	177—178	в сердцевине дерева <i>Pinus strobus</i> и др.

ТАБЛИЦА 11

Антоцианы XI

Заместители	Наименование	Цвет	Т. пл., °C	Нахождение в природе
$R_2=R_3=R'_2=OH$	Апигенидинхлорид	красный	>300	агликон красителя лепестков <i>Gesneria fulgens</i>
$R_1=R_2=R_3=R'_2=OH$	Пеларгонидинхлорид	красно-коричневый	>300	агликон красителя лепестков <i>Pelargonium zonale</i> и др.
$R_1=R_2=R_3=R'_4=R'_2=OH$	Цианидинхлорид	»	>300	агликон красителя цветов <i>Chrysanthemum indicum</i> L., <i>Aster chinensis</i> L., <i>Centaurea cyanus</i> L. и др.
$R_1=R_2=R_3=R'_2=OH$; $R'_1=OCH_3$	Пеонидинхлорид	коричневый	>300	агликон красителя цветов <i>Viola tricolor</i> , ягод <i>Oxycoccus macrocarpus</i> Pers. и др.
$R_1=R_2=R_3=R'_1=R'_2=$ $=R'_3=OH$	Дельфинидинхлорид	темно-фиолетовый	>300	агликон красителя цветов <i>Viola tricolor</i> , <i>Salvia patens</i> , ягод <i>Empetrium nigrum</i> и др.
$R_1=R_2=R_3=R'_1=R'_2=$ $=OH$; $R'_3=OCH_3$	Петунидинхлорид	серо-коричневый	>300	агликон красителя цветов <i>Petunia hybrida</i> и др.
$R_1=R_2=R_3=R'_2=OH$; $R'_1=R'_3=OCH_3$	Мальвидинхлорид	темно-коричневый	>300	агликон красителя цветов <i>Cyclamen persicum</i> Mill., <i>Primula polyantha</i> , <i>Iris ensata</i> и др.
$R_1=R_2=R'_2=OH$; $R'_1=$ $=R'_3=OCH_3$	Гирсутидинхлорид	фиолетовый	>300	агликон красителя цветов <i>Primula hirsuta</i>

ТАБЛИЦА 12

Изофлавоны XII

Заместители	Наименование	Цвет	Т. пл., °С	Нахождение в природе
$R_3=R'_2=OH$	Дейдзеин	светло-желтый	315—323 (разл.)	аглюкон красителя из <i>Soja hispida</i>
$R_1=R_3=OH$; $R'_2=OCH_3$	Бноханин А	»	212—216	в <i>Cicer arietinum</i>
$R_1=R_3=R'_2=OH$; $R_2=OCH_3$	Текторигенин	»	227—230	аглюкон красителя из <i>Iris tectorum</i>
$R_1=R_3=R'_1=R'_2=OH$	Оробол (сантол)	»	270,5	аглюкон красителя из <i>Orobis tuberosus</i> L.
$R_1=R'_1=R'_2=OH$; $R'_3=OCH_3$	Сантал	желтый	223	в древесине <i>Pterocarpus santalinus</i> L.
$R_1=R_3=R'_1=OH$; $R_2=R'_2=OCH_3$	Иригенин	»	185	аглюкон красителя из <i>Iris florentina</i>

ТАБЛИЦА 13

Ксантоны XXI

Заместители	Наименование	Цвет	Т. пл., °С	Нахождение в природе
$R_1=R_7=OH$	Эуксантон	желтый	236—240	в сердцевине дерева <i>Platonia insignis</i> Mart.
$R_1=R_7=OH$; $R_3=OCH_3$	Гентизин	»	267—274	в корне <i>Gentiana lutea</i>
$R_1=R_3=OH$; $R_7=OCH_3$	Изогентизин	»	241	То же
$R_1=R_3=R_8=OH$; $R_5=OCH_3$	Свертианол	»	263—267	в <i>Swertia japonica</i>
$R_1=R_8=OH$; $R_3=R_5=OCH_3$	Свергириин	»	185—186	в стеблях <i>Swertia chirata</i>
$R_1=R_2=OH$; $R_6=R_8=OCH_3$	Свертиниин	»	217	в стеблях <i>Swertia decussata</i>
$R_1=OH$; $R_2=R_6=R_8=OCH_3$	Декуссатин	»	149—150	в цветах и корнях <i>Swertia decussata</i>
$R_1=R_4=R_8=OH$; $R_3=CH_3$	Равенелин	»	267—268	в мицелиях <i>Helminthosporium ravenelli</i> Curtus
$R_2=R_8=OH$; $R_1=OCH_3$; $R_7=CH_3$ или $R_2=R_3=OH$; $R_8=OCH_3$; $R_7=CH_3$	Руброфузарин	оранжево-красный	210—211	в мицелиях <i>Fusarium culmorum</i> Saco
$R_1=OH$; $R_2=R_8=OCH_3$; $R_7=CH_3$ или $R_2=OH$; $R_1=R_8=OCH_3$; $R_7=CH_3$ или $R_8=OH$; $R_1=R_2=OCH_3$; $R_7=CH_3$	Асперксантон	желто-красный	203	в мицелиях различных штаммов <i>Aspergillus niger</i>

для крашения, относятся индиго³⁶ и пурпур древних (античный пурпур). Индиго добывали из листьев тропического растения *Indigofera tinctoria*, а также *Isatis tinctoria* и *Polygonum tinctorium*, произрастающих в Западной Европе и на юге СССР. В растениях содержится не само индиго, а глюкозид индоксила — индикан, распадающийся при гидролизе на глюкозу и индоксил, окисляющийся кислородом воздуха в индиго. Ему сопутствует изомер индирубин (также образующийся из индоксила) и другие красящие вещества (в том числе кемферол). Пурпур древних, содержащийся в моллюсках *Murex bandaris*, является 6,6'-диброминдиго. К производным индола относятся также высокомолекулярные пигменты — меламины³⁷.

Производные пиррола. Сюда относятся три важнейших группы природных пигментов: пигменты крови, хлорофиллы и желчные пигменты. Все они содержат скелет, состоящий из четырех пиррольных ядер, связанных метиновыми мостиками, только в первых двух группах система замкнута в так называемый порфириновый цикл, а в последних — расположена линейно. Гемоглобин крови является железосодержащим комплексом протопорфирина IX и белка — глобина³⁸. Сама протестическая группа гемоглобина — гем, — содержащая двухвалентное железо, при окислении легко превращается в гематин, дающий с кислотами соли (например гемин). Встречающиеся в природе порфирины (XXIV)³⁹ приведены в табл. 14. Близок по строению к протопорфину (одна винильная группа заменена на формильную) хлорокруоропорфирин — протестическая группа пигмента хлорокруорина из *Spirographis*.

В хлоропластах зеленых частей растений, наряду с каротином и ксантофиллом, содержатся в соотношении 3:1 два пигмента, близких по строению к пигментам крови, сине-зеленый хлорофилл «а» (XXV, R=CH₃) и желто-зеленый хлорофилл «б» (XXV, R=CHO), играющие важную роль в протекающем в растении фотосинтезе. Кроме того, в

ТАБЛИЦА 14

Порфирины XXIV

Заместители	Наименование	Нахождение в природе
$R_1=R_5=CH_3$; $R_2=CH=CH_2$; $R_3=R_4=CH_2CH_2COOH$	Протопорфирин IX	Протестическая группа гемоглобина и цитохрома (другой белок), в кале, в дрожжах, в салате, шпинате, картофеле и др., в оперении птиц. В виде Mg-комплекса в мутанах <i>Chlorella vulgaris</i>
$R_1=R_5=CH_3$; $R_2=C_2H_5$; $R_3=R_4=CH_2CH_2COOH$	Мезопорфирин IX	в кале, в амбре
$R_1=R_5=CH_3$; $R_2=H$; $R_3=R_4=CH_2CH_2COOH$	Дейтеропорфирин IX	в кале
$R_1=R_5=CH_3$; $R_2=CH(OH)CH_3$; $R_3=R_4=CH_2CH_2COOH$	Гематопорфирин IX	в мутантах <i>Chlorella vulgaris</i>
$R_1=R_4=CH_3$; $R_2=R_3=R_5=CH_2CH_2COOH$	Копропорфирин I	в кале, моче, дрожжах, оперении птиц.
$R_1=R_5=CH_3$; $R_2=R_3=R_4=CH_2CH_2COOH$	Копропорфирин III	То же
$R_1=R_4=CH_2COOH$; $R_2=R_3=R_5=CH_2CH_2COOH$	Уропорфирин I	»
$R_1=R_5=CH_2COOH$; $R_2=R_3=R_4=CH_2CH_2COOH$	Уропорфирин III	»

растениях содержится протохлорофилл «а» (XXV, $R=C_2H_5$), у которого кольцо А дегидрировано⁴⁰.

К этой же группе природных красящих веществ относится широко распространенный в природе витамин B_{12} , содержащий комплексно-связанный кобальт.

К группе желчных пигментов относится билирубин (XXVI, $R=CH=CH_2$), мезобилирубин (XXVI, $R=C_2H_5$) и уробилин, отличающийся от последнего тем, что ядра А, Б и В гидрированы⁴¹. К производным пиррола относится также продигиозин — красный пигмент бактерий *Serratia marinorubra* (XXVII), т. пл. 151—152°.

Производные феназина. Сюда относятся: гемипиоцианин — 1-оксифеназин, т. пл. 158°; феназинкарбоновая кислота, т. пл. 242°, и пиоцианин — 1-окси-9-метилфеназин, т. пл. 242°, темно-синего цвета, содержащиеся в *Pseudomonas pyocyanea* и *P. aureofaciens*. К этой группе природных красителей примыкает также широко распространенный в природе витамин B_2 (лактофлавин, рибофлавин) — рибитил-6,7-диметилизоаллоказин.

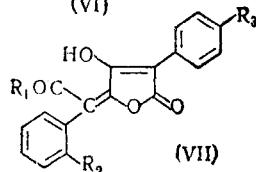
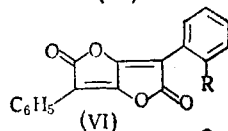
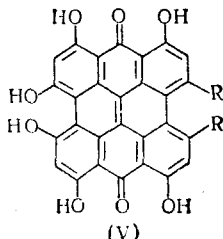
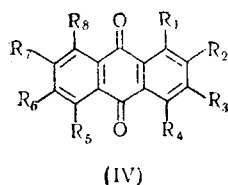
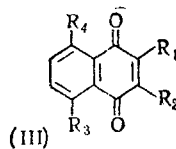
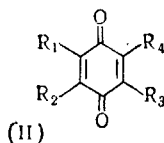
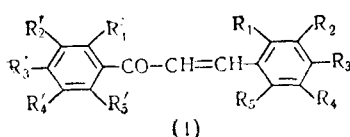
К производным оксазинов относятся пигменты группы оммохромов⁴⁴.

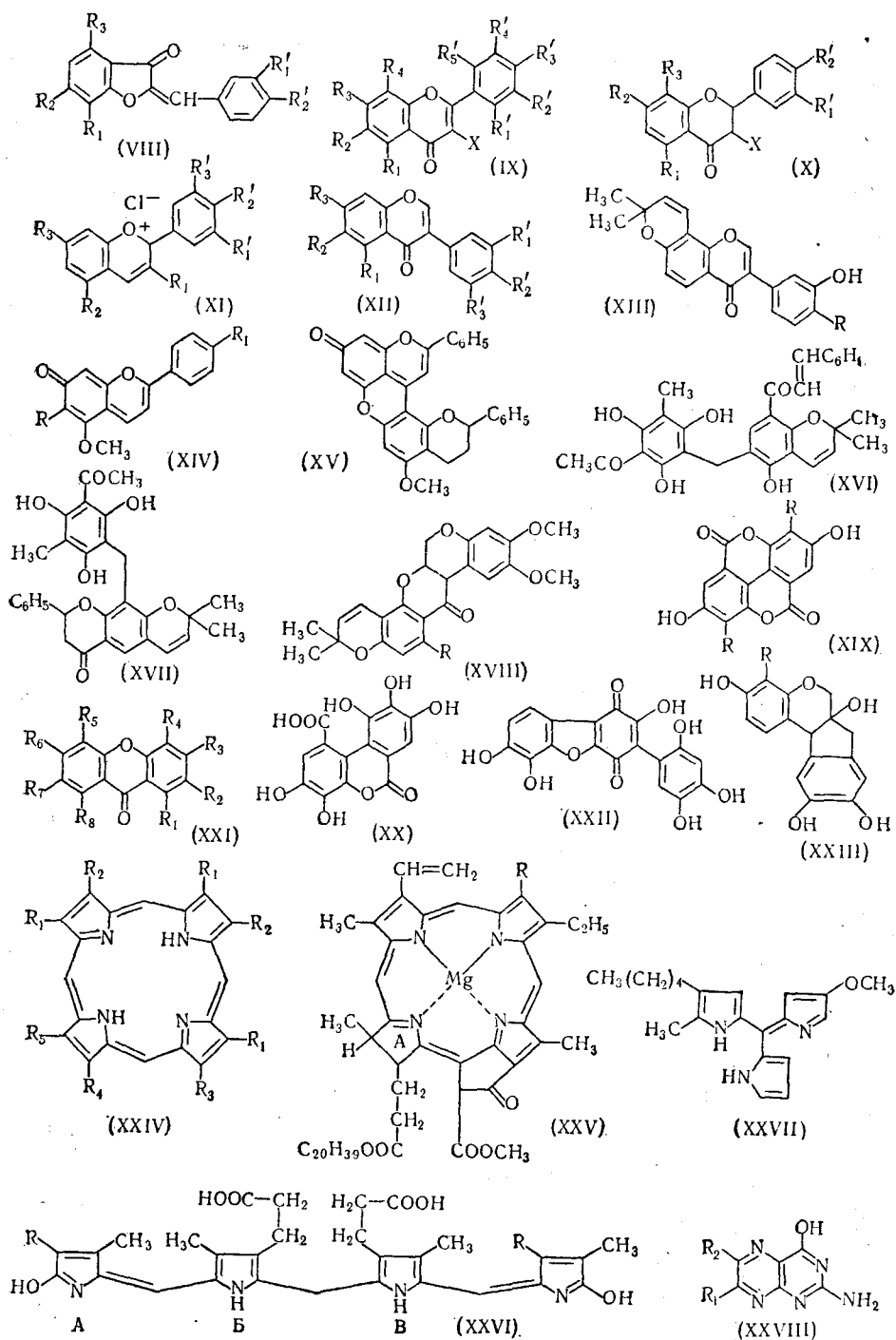
ТАБЛИЦА 15

Птерины XXVIII

Заместители	Наименование	Цвет	Нахождение в природе
$R_2=OH$	Ксантоптерин	желтый	в крыльях бабочки-лимонницы <i>Gonopteryx rhamni</i> , в скорлупе краба <i>Cancer pagurus</i> , в асидиях <i>Microcosmus polymorphus</i>
$R_1=R_2=OH$	Лейкоптерин	белый	в крыльях бабочки-капустницы <i>Pieris brassica</i>
$R_1=CH_3$; $R_2=OH$	Хризоптерин	желтый	в крыльях бабочки <i>Gonopteryx rhamni</i>
$R_1=C(OH)=C(OH)CH_2OH$; $R_2=OH$	Эритроптерин	красный	в крыльях бабочки <i>Gonopteryx rhamni</i>
$R_3=CH(OH)CH(OH)CH_3$	Биоптерин	желтый	в пивных дрожжах

Приложение 2





Также довольно широко распространенной группой природных пигментов оказались производные птеридина⁴⁵⁻⁴⁷ (XXVIII), впервые обнаруженные в пыльце крыльев бабочек. Некоторые из них оказались физиологически активными, а также структурно близкими к фолиевой кислоте.

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Karrer, *Konstitution und Vorkommen der organischen Pflanzstoffe (exclusive Alkaloide)*, 1958.
2. Ф. Майер, *Естественные органические красящие вещества*, Госхимиздат, 1940.
3. L. Zechmeister, *Carotinoide*, 1934; P. Karrer, *Carotinoide*, 1948.
4. E. Inhoffen, В сб. L. Zechmeister, *Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe*, 1952, В. 9, 1—41.
5. O. Isler, R. Rüegg, P. Schudel, В сб. *Recent Progress in the Chemistry of Natural and Synthetic Colouring Matters and related Fields*, 1962, 39—57.
6. P. Karrer, См.⁴, 1948, В. 5, 1—19.
7. D. Bhate, См.⁵, 1962, 341—345.
8. L. Zechmeister, См.⁴, 1960, В. 18, 223—349.
9. M. Shimokoriyama, В сб. T. Geissman, *The Chemistry of Flavonoid Compounds*, 1962, 286—316.
10. К. Венкатараман, *Химия синтетических красителей*, Госхимиздат, 1957, 2, 914—918.
11. O. Hoffnen-Ostenhof, См.⁴, 1950, В. 6, 154—241.
12. L. Fieser, См.⁵, 1962, 115—126.
13. К. Венкатараман, *Химия синтетических красителей*, Госхимиздат, 1957, 2, 950—954.
14. B. Joshi, См.⁵, 1962, 127—136.
15. H. Brockmann, См.⁴, 1957, В. 14, 141—185.
16. S. Shibata, См.⁵, 1962, 147—166.
17. H. Schmid, См.⁴, 1954, В. 11, 124—179.
18. T. Geissman, См.⁹, 1962, 1—5.
19. T. Seshadri, Там же, стр. 6—13.
20. M. Seikel, Там же, стр. 34—69.
21. K. Venkataraman, Там же, стр. 70—106.
22. L. Jurd, Там же, стр. 107—155.
23. T. Seshadri, Там же, стр. 156—196.
24. B. Whalley, Там же, стр. 441—467.
25. E. Philbin, T. Wheeler, См.⁵, 1962, 167—176.
26. J. Gripenberg, См.⁹, 1962, 406—440.
27. J. Clark-Lewis, Там же, 1962, 217—247.
28. K. Hayashi, Там же, 1962, 248—285.
29. J. Clark-Lewis, См.⁵, 1962, 211—220.
30. W. Ollis, См.⁹, 1962, 353—405.
31. L. Farkas, См.⁵, 1962, 279—285.
32. N. Kawano, Там же, 1962, 177—185.
33. W. Baker, Там же, 1962, 187—205.
34. W. Riedl, Там же, стр. 77—97.
35. S. Hattori, См.⁹, 1962, 317—352.
36. К. Венкатараман, *Химия синтетических красителей*, Госхимиздат, 1957, 2, 1148.
37. R. Thomson, См.⁵, 1962, 99—113.
38. W. Schroeder, См.⁴, 1959, В. 17, 322—378.
39. L. Demberg, Там же, 1954, В. 11, 299—349.
40. A. Stoll, E. Wiedemann, Там же, 1938, В. 1, 159—254.
41. W. Siedel, Там же, 1939, В. 3, 81—144.
42. H. Rudy, Там же, 1939, В. 2, 61—102.
43. К. Венкатараман, *Химия синтетических красителей*, Госхимиздат, 1957, 2, 892—893.
44. A. Butenandt, W. Schäfer, См.⁵, 1962, 13—38.
45. A. Albert, См.⁴, 1954, В. 11, 350—405.
46. Н. С. Вульфсон, *Усп. химии*, 17, 249 (1948).
47. В. М. Березовский, Там же, 22, 191 (1953).

Институт химии природных соединений
АН СССР