

Н. А. ОРЛОВ и А. Ф. ШАЛЫГИН

**ОБРАЗОВАНИЕ ВЕЩЕСТВ УГЛЕВОДНОГО ХАРАКТЕРА ПРИ
САМООКИСЛЕНИИ УГЛЕВОДОРОДОВ***

(Представлено академиком Н. Д. Зелинским 2 I 1937)

Общие соображения о механизме процесса образования углеводов при выветривании (медленном окислении) некоторых природных тел были изложены одним из авторов в его статье «Об абиогенном синтезе углеводов»⁽¹⁾

Согласно высказанному автором предположению, моментом, определяющим подобный необычный путь синтеза сахаристых веществ, является конденсация формальдегида, возникающего как промежуточный продукт при горении (замедленном или нормальном) органического вещества.

Такое объяснение происхождения тел углеводного характера является единственно возможным в случае например медленного окисления олеиновой кислоты, минерального масла и т. д.⁽²⁾

Образование формальдегида как промежуточного продукта при окислении углеродистых соединений до углекислоты и воды доказано для целого ряда случаев и вполне согласуется с известной схемой горения А. W. Bone. Понятно, что легкость образования формальдегида и его выхода в сильной степени зависят от структуры исходного материала. При изучении окисления органических соединений перманганатом Л. Розенталер⁽³⁾ смог установить получение формальдегида лишь для соединений, в которых присутствует метокси-, метилendioкси-, или метилимидная группа. Для углеводородов естественно ожидать легкого образования формальдегида тогда, когда в молекуле имеется метиленовая группа, т. е. при принадлежности углеводорода к ряду несимметрично замещенных этиленов. Действительно, еще Тиффено⁽⁴⁾ и Клагес⁽⁵⁾ отметили, что замещенные стиролы уже при хранении дают начало образованию формальдегида.

Дальнейшая судьба формальдегида может быть в зависимости от условий различна. При достаточно энергичном окислении он может сгореть до углекислоты и воды. Далее возможны различные его конденсации с другими продуктами окисления, что приводит к образованию смолистых продуктов, и, наконец, особенно под влиянием слабо щелочных конденсирующих агентов часть молекул формальдегида уплотняется сама с собой, чтобы дать начало образованию веществам углеводного характера, как

* Обращаю внимание авторов настоящей статьи на исследование R. Fosse, Sur la synthèse de l'acide cyanhydrique et de l'aldéhyde formique par l'oxidation des substances organiques» [C. R. 202, 445 (1936)] Н. Зелинский.

это впервые было отмечено А. М. Бутлеровым (метиленилан) и многократно подтверждено рядом позднейших исследований⁽⁶⁾. Результирующие углеводы в свою очередь способны также к дальнейшим изменениям⁽⁷⁾ (диацетил, фурфурол и т. д.) вплоть до образования гуминоподобных веществ. Поэтому значительного накопления углеводов в процессе медленного окисления органических соединений ожидать не приходится⁽⁸⁾.

В настоящем предварительном исследовании авторы хотели подтвердить опытами высказанные предположения и прежде всего показать возможность образования тел углеводного характера из несимметрично замещенных этиленов, проверив предварительно данные об их легкой способности давать при самоокислении формальдегид. Для дальнейших опытов служили несимметричный дифенилэтилен и несимметричный метилфенилэтилен, приготовленные реакцией Гриньяра: первый из магнийбромфенила и хлористого ацетила, второй из магнийбромфенила и ацетона. Образующиеся вторичные спирты при перегонке легко отщепляют воду и дают соответствующие этиленовые углеводороды*.

При медленном пропускании тока кислорода через углеводороды, нагретые до 50° С, в воде, промывающей отходящие газы, формальдегид может быть открыт уже через несколько часов качественными реакциями (флороглюцин, восстановление серебряноаммиачного раствора) и количественно определен по Леглеру.

Через 9 суток в трубке, отводящей газ, скопилось заметное количество триоксимэтилена, и остаток от опыта с метилфенилэтиленом приобретает характерный запах ацетофенона.

В продуктах окисления углеводородов перманганатом по Розенталеру также легко обнаруживается формальдегид. Далее его образование происходит особенно легко при пропускании воздуха, насыщенного парами углеводородов, через платинированную нихромовую проволоку при 100—110°С. В этом случае формальдегид легко образуется и из стирола. Следующие опыты ставились уже в расчете на углеводную конденсацию возникающего при окислении углеводородов формальдегида.

9 г дифенилэтилена для увеличения поверхности окисления смешивались с 200 г чистого кварцевого песка и 0,25 г мела (конденсирующий агент) и помещались в объемистой колбе, снабженной обратным воздушным холодильником, в термостат, нагревавшийся в пределах 100—125°С в течение 17 суток.

По истечении указанного срока содержимое колбы извлекалось водой, фильтрат упаривался до небольшого объема и служил для качественных испытаний на углеводы:

- 1) реакция Молиша (α -нафтол + серная кислота) — положительная;
- 2) реакция восстановления аммиачносеребряного раствора — положительная;
- 3) проба Фелинга — слабо положительная.

При перегонке части сгущенного экстракта с 12% соляной кислотой дистиллат обнаруживает присутствие фурфурола (реакция с флороглюцином и уксуснокислым анилином).

Опыт с метилфенилэтиленом ставился в большом масштабе. 64 г углеводорода смешивались с битым стеклом и песком (900 г), смесь слегка увлажнялась водой, в качестве конденсирующего агента добавлялся свежесожденный гидрат окиси свинца — 3,5 г. Через 50 суток нагревания в термостате при 100—120°С произведена экстракция водой, водная вытяжка

* В выполнении экспериментальной части принимала участие Л. П. Волкова.

обработана сероводородом для удаления свинца, фильтрат сгущен; как и предыдущий он показывает те же реакции на углеводы. Кроме того было поставлено количественное определение пентоз. Перегонкой с соляной кислотой было получено 211 мл дистиллата, обнаруживающего присутствие фурфурола реакциями с уксуснокислым анилином, флороглюцином, ацетоном («лиденная» проба В. В. Челинцева). Из 40 мл дистиллата фурфурол был осажден по В. Е. Тищенко и Н. В. Кошкину⁹) дифенилтибарбитуровой кислотой; получено 0.0134 г фурфуролдифенилтибарбитуровой кислоты, что соответствует 0.0148 г фурфурола во всем дистиллате или 0.0231 г пентоз в водной вытяжке продуктов самоокисления углеводорода.

Проделанная работа позволяет установить новый факт образования веществ углеводного характера при самоокислении некоторых углеводородов этиленового ряда и дает основания предполагать, что в некоторых природных условиях образование углеводов может совершаться за счет реакций медленного окисления (выветривания) органических соединений (например нефтяных углеводородов) вне зависимости от биохимических агентов.

Кафедра общей химии
Саратовского государственного университета

Поступило
11 XI 1936.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. А. Орлов, Химия твердого топлива, VII, 419 (1936). ² Н. А. Орлов и И. З. Иванов, Журн. прикл. химии, 8, 903 (1935). ³ L. Rosenthaler, Archiv der Pharmacie, 251, 587 (1913). ⁴ Tiffeneau, Bull. Soc. Chim. de France (3), 27, 1067. ⁵ Klages, Ber., 37, 1449 (1904). ⁶ Литературу см. А. Кузин, ЖОХ, V, 1373 (1935). ⁷ Schmalzuss, ZS. f. angew. Chemie, 43, 501 (1930). ⁸ Н. А. Орлов, Очерки по химии угля, стр. 125 (1934). ⁹ В. Е. Тищенко и Н. В. Кошкин, ЖПХ, 7, 1307 (1934).