

Академик **П. П. ШОРЫГИН** и Н. Н. МАКАРОВА-ЗЕМЛЯНСКАЯ**ОСУЩЕСТВЛЕНИЕ ПЕРЕХОДА ОТ УГЛЕВОДОВ К КАРБОЦИКЛИЧЕСКИМ СОЕДИНЕНИЯМ. ПРЕВРАЩЕНИЕ ГЛЮКОЗЫ В ФЕНОЛ**

В живой природе, в растениях, несомненно происходят постоянные превращения углеводов, этих первичных продуктов ассимиляции CO_2 воздуха, в разнообразные циклические соединения—мы находим в растениях смолы, терпены, дубильные вещества, красители, стерины и др. К ароматическим соединениям принадлежит типичное инкрустирующее вещество стенок растительных клеток—лигнин, составляющий по весу примерно $\frac{1}{3}$ древесины. Генетическая связь всех этих циклических соединений с углеводами очевидна—все они образуются в организме растений в результате биохимических превращений углеводов, вероятно через ряд промежуточных продуктов.

Громадное большинство этих природных циклических соединений содержит отдельные или конденсированные кольца из 6 атомов С, некоторые же—6-звенные кольца, конденсированные с 5-звенными карбоциклическими (например стерины) или с 6-звенными гетероциклическими с атомом О в кольце (красители группы флавонола и флавонола, антоцианы, дубители типа катехина и др.) и т. д. Углеводы же являются преимущественно 6-звенными гетероциклическими соединениями (пиранозы), реже—5-звенными (фуранозы). Далее в нефти, продукте геологического изменения углеводов, имеются углеводороды с 5- и 6-звенными кольцами—нафтены.

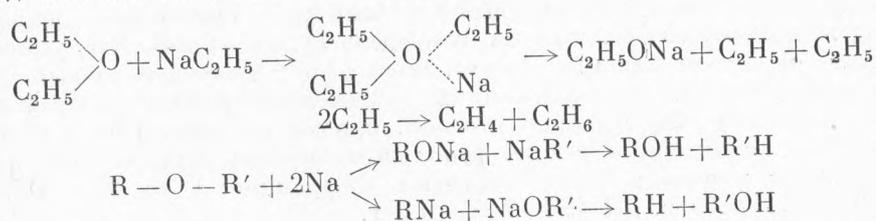
Наличие в природных углеводах цепей из 6 и 5 атомов С (гексозы и пентозы) указывает на то, что замыкание цепей в кольца идет как в живой природе, в растениях, так и при геологических превращениях растительных материалов. Однако химикам не удавалось до сих пор еще ни разу перебросить мост через кажущуюся пропасть, которая отделяет углеводы от ароматических соединений, если не считать образования ничтожных количеств этих последних при сухой перегонке целлюлозы, дающей около 4% дегтя, содержащего немного веществ фенольного характера. Следует принять при этом во внимание, что пирогенетическое разложение совершается при высокой температуре ($250\text{--}400^\circ$), протекает очень сложно, механизм его совершенно неясен, и его нельзя ни в коем случае считать за реакцию перехода от углеводов к ароматическим соединениям.

Нахождение ясных, гладко идущих реакций превращения углеводов в ароматические или вообще в карбоциклические соединения представляло бы громадный интерес не только с точки зрения научного проникновения в процессы, совершающиеся в растениях и в земной коре при минерализации растительных остатков, но и в отношении возможного использования этих реакций для практического получения из углеводов

ароматических соединений, которые находят столь широкое применение в современной промышленности органической химии. Было бы весьма заманчивым с народнохозяйственной точки зрения получать например фенол из картофеля или бензол и толуол из древесины и т. д.

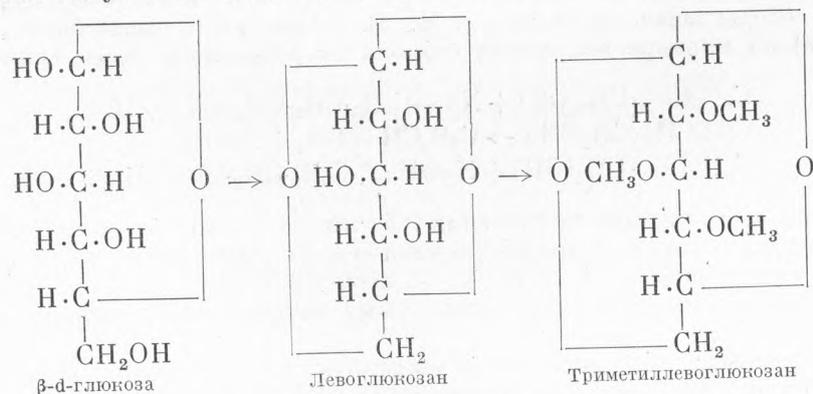
При том высоком уровне, которого достигла в настоящее время органическая химия, когда удалось не только в лабораторном, но и в заводском масштабе превращать ациклические углеводороды нефти в ароматические углеводороды, а также расщеплять и изомеризовать их и т. д., можно быть уверенным, что в не столь отдаленном будущем будет осуществлено новое техническое использование природных углеводов—превращение их в весьма ценные ароматические соединения.

Наша работа является первой попыткой в этом направлении, увенчанной успехом. Мы использовали при этом реакции, уже раньше открытые П. Шорыгиным⁽¹⁾,—расщепление простых эфиров металлоорганическими соединениями Na и металлическим Na:



О новых работах в этом направлении с применением растворов Na в жидком NH_3 было доложено Шорыгиным и Макаровой-Землянской⁽²⁾ и Шорыгиным и Скоблинской⁽³⁾ на заседании Отделения математических и естественных наук Академии Наук СССР в январе 1937 г. В течение двух последующих лет работа была продолжена нами в различных направлениях; предметом настоящего сообщения является лишь часть произведенных исследований, касающаяся вопроса о карбоциклизации углеводов.

В качестве одного из объектов нами был выбран триметилловый эфир левоглюкозана. Как показал Пиктэ⁽⁴⁾, левоглюкозан образуется в качестве главного продукта сухой перегонки в вакууме крахмала, целлюлозы и β -d-глюкозы. Каррер и Смирнов⁽⁵⁾ получили его синтетическим путем, исходя из ацетобромглюкозы. Триметиллевоглюкозан был получен Ирвингом и Ольдгамом⁽⁶⁾ метилированием левоглюкозана диметилсульфатом в присутствии NaOH. Таким образом источником получения этого соединения могут быть целлюлоза, крахмал и глюкоза.



При действии раствора металлического Na в жидком NH_3 на триметиллевоглюкозан при комнатной температуре мы получили со сравнительно

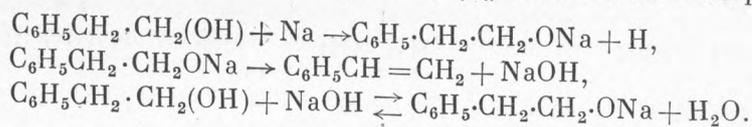
хорошим выходом (34% от теории) чистый фенол $C_6H_5(OH)$; возможно, что наряду с ним образуются и двузначные фенолы, так как высшая фракция продукта реакции дает интенсивно зеленую окраску с $FeCl_3$.

Приводим описание одного из этих опытов (их было произведено несколько с одним и тем же результатом). 3.86 г кристаллического триметилглюкозана (темп. пл. 65°) были растворены в 45 см^3 сухого жидкого NH_3 (в трубке для запаивания, помещенной в дьюаровский сосуд с сухим льдом, т. е. с твердой CO_2) и к раствору постепенно прибавлено 2.7 г Na (теоретически на расщепление 3 метоксильных групп нужно 2.61 г Na); на следующий день трубка была запаена и оставлена при комнатной температуре. В первые дни содержимое трубки было окрашено в яркокрасный цвет, который зависел от образования металлоорганических соединений Na; эта окраска исчезала однако через несколько дней и продукт реакции оставался бесцветным при дальнейшем стоянии. Синий раствор обесцвечивался через 18 дней; на дне трубки находился значительный осадок, слегка окрашенный в желтый цвет. Трубка была вскрыта (перед вскрытием она была снова охлаждена сухим льдом), NH_3 упарен, продукт обработан влажным эфиром, затем водой; щелочной водный раствор был подкислен серной кислотой и извлечен эфиром, эфирная вытяжка высушена Na_2SO_4 , эфир отогнан, причем осталось 1.56 г густой жидкости с характерным резким фенольным запахом. При разгонке при атмосферном давлении были получены 3 фракции: I до 180° —0.2 г, II 180 — 183° —0.55 г, III 183 — 210° —0.2 г.

В колбочке осталось немного смолистой массы. Все три фракции представляли собой густые жидкости желтоватого цвета с сильным фенольным запахом. Вторая фракция (темп. кип. 180 — 183°)—чистый фенол, она закристаллизовывалась при охлаждении и дала с бензоилхлоридом и щелочью, по реакции Шоттен-Баумана, характерный для фенола бензоат с темп. пл. 68 — 69° . Фактический выход фенола при этой реакции несомненно больше указанного нами, так как в виду малого количества вещества, взятого для опыта, должны происходить относительно большие потери в процессе выделения чистого фенола.

Мы предполагаем, что реакция идет по схеме, данной на стр. 911.

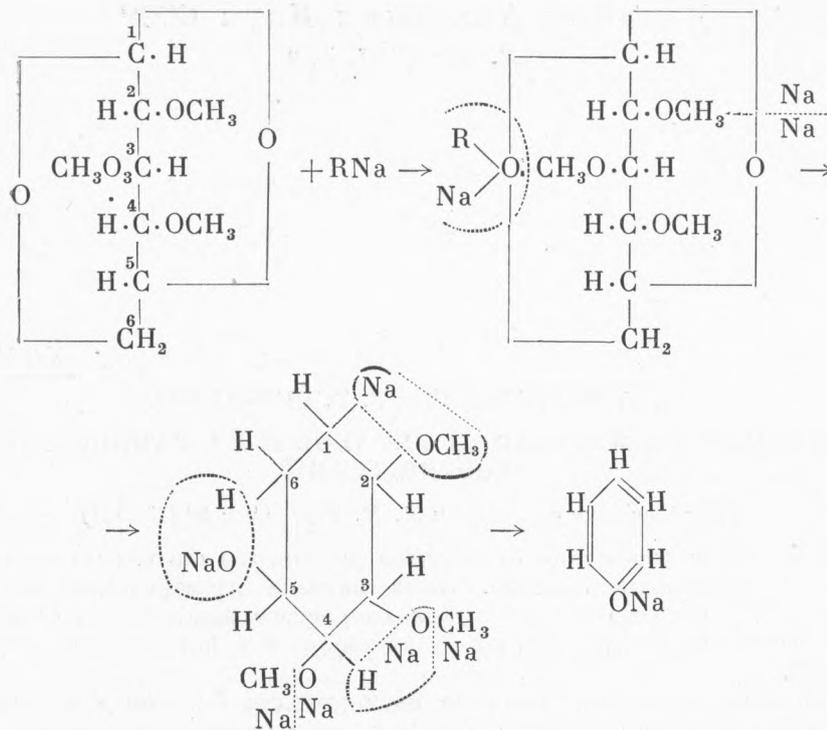
Замыкание кольца между C_1 и C_6 происходит путем присоединения металлоорганических соединений Na, образующихся при реакции, например CH_3Na , к O-мостику (1.6) и расщепления его с отнятием атома O. Образование двойных связей между C_1 и C_2 и между C_3 и C_4 понятно на основании реакций Шорыгина, приведенных вначале. Возможность возникновения двойной связи между C_5 и C_6 с отщеплением NaOH доказана акад. Шорыгиным совместно с Н. В. Шорыгиной (неопубликованная работа) на примере получения стирола из β -фенилэтилового спирта:



Оказалось, что при применении 0.5 г атома Na на 1 моль фенилэтилового спирта образуется при нагревании стирол с выходом в 75% от теории, а при применении 0.1 г атома Na—с выходом в 60%.

Мы надеемся подтвердить нашу схему дальнейшими опытами на других объектах.

Само собою разумеется, что найденную нами реакцию образования фенола из глюкозы нельзя рассматривать, как практический метод превращения углеводов в ароматические соединения, но научное значение ее несомненно—она является впервые осуществленным переходом от соеди-



нений первого класса к соединениям второго типа, причем процесс совершается при обыкновенной температуре по выясненной схеме и со сравнительно хорошим выходом. Едва ли нужно говорить о том, что в растениях превращение углеводов в циклические соединения совершается иным путем, несомненно при действии соответствующих энзим, а в земной коре при действии, может быть, и очень слабых химических воздействий, но длящихся в течение миллионов лет.

Следует оговориться также, что полученные нами результаты могли бы быть при желании использованы, как подтверждение известных взглядов Гильперта, который выдвинул в новейшее время теорию, отрицающую существование в одревесневших стенках растительных клеток генуинного лигнина, и рассматривает лигнин лишь как продукт превращения углеводов в процессах, применяющихся при его изолировании. Однако мы не разделяем взглядов Гильперта и высказывались отрицательно по поводу его утверждений⁽⁷⁾. Результаты наших опытов можно рассматривать только как подтверждение генетической связи лигнина с углеводами в стенках растительных клеток, а не как отрицание существования генуинного лигнина.

Лаборатория органической химии
Научно-исследовательского института
искусственного волокна. Москва.

Поступило
25 IV 1939.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Шорыгин, Вег., **43**, 1931 (1910); **56**, 176 (1923); **57**, 1627 (1924). ² Шорыгин, Макарова-Землянская, ДАН, XIV, 509 (1937). ³ Шорыгин, Скоблицкая, *ibid.*, 505 (1937). ⁴ Pictet, Sarasin, *Helv. chim. acta*, **1**, 87 (1918)-С 1918, II, 710; Pictet, Cramer, *Helv. chim. acta*, **3**, 640 (1920); С 1920, III, 878; Karrer, *Helv. chim. acta*, **3**, 258, 640 (1920). ⁵ Karrer, Smirnoff, *Helv. chim. acta*, **4**, 817 (1921); С 1922, I, 403; *Helv. chim. acta*, **5**, 124 (1922). ⁶ Irvine, Oldham, *Journ. Chem. Soc.*, London, **120**, 1744 (1921). ⁷ Шорыгин, *Химия углеводов*, стр. 322 (1938).