

А. И. СКРИГАН

О СОСТАВЕ ФИХТЕЛИТОВОГО МАСЛА, ПОЛУЧЕННОГО
ИЗ ГЛУБИННОГО ОСМОЛА ТОРФОРАЗРАБОТОК
ТЫСЯЧЕЛЕТНЕГО ВОЗРАСТА

(Представлено академиком А. Е. Арбузовым 20 III 1953)

Исследование состава терпенов и смол, извлеченных из пней, лежащих на различной глубине, дает возможность проследить, какие изменения претерпевают терпеновые углеводороды и смоляные кислоты, находящиеся в сосновых пнях, в условиях пребывания в торфяных залежах в течение десятков и сотен тысячелетий.

Произведенное нами ранее ⁽¹⁾ исследование скипидара, полученного из глубинного осмола различного возраста, показало, что терпеновые углеводороды в результате длительного пребывания в торфяных залежах претерпевают процесс изомеризации и дегидрогенизации до *n*-цимола с одновременным восстановлением другой части терпенов до *n*-метана — процесс, аналогичный гидрогенизационно-дегидрогенизационному катализу Н. Д. Зелинского. В межслойных трещинах глубинного осмола имеются в большом количестве кристаллы, которые оказались фехтелитом и ретенем (шеереритом).

Изучение смолистых веществ глубинного осмола представляет большой научный интерес для решения вопроса о происхождении ископаемых горючих углеродистых соединений из смол древесины хвойных.

В настоящем сообщении приводятся данные о химическом составе фихтелитового масла, полученного путем экстракции серным эфиром из глубинного осмола 500-летнего, 3000-летнего и 140000-летнего возраста*.

Содержание смолистых в пневом осмоле поверхностного сфагнового типа составляет 21% канифоли и 1% скипидара, в глубинном осмоле 3000-летней давности 17% смол и 0,5% скипидара, в сосновом пне 140000-летней давности содержится 2,9% смолистых веществ и отсутствуют летучие масла.

Отделенное от скипидара отгонкой с водяным паром фихтелитовое масло исследовалось методом хроматографии — пропусканием раствора фихтелитового масла в петролейном эфире через адсорбционную колонку с активной окисью алюминия. Нерастворимые в петролейном эфире смолистые вещества предварительно отделялись. Путем хроматографирования удалось выделить смоляные кислоты и углеводороды — фихтелит и ретен.

Результаты разделения представлены в табл. 1.

* Образец 140000-летнего возраста любезно представлен нам геологами Института геологических наук АН БССР. Он был извлечен из торфяников росс-вюрмского межледникового месторождения в обрыве второй надпойменной террасы левого берега р. Припяти возле д. Дорошевичи Петриковского района Полесской обл. БССР.

Давность глубинного осмола (лет)	Количество масла в г	Содержание в числителе — в г, в знаменателе — в % к сух. фителитовому маслу				
		нераствор. в петролейн. эфире	смоляные к-ты	фителит	ретен	потери
500	45	3,70	1566	11,4	5,64	8,60
		8,22	34,6	25,30	12,45	19,2
3000	42	1,10	7,80	18,90	9,1	5,10
		2,62	18,57	45,0	21,67	12,14
140000	9,1	5,46	—	0,05	0,1*	1,41**
		60,0		0,55	1,1	15,49

* Из масла было выделено небольшое количество вещества (1-метилфенантрен?) с т. пл. 121°.

** Выделены три формации последних углеводов общим весом 3,08 г (22,85%).

Как видно из таблицы, с увеличением возраста осмола количество смоляных кислот уменьшается и параллельно увеличивается количество углеводов — фителита и ретена.

Смолы 140000-летней давности характеризуются большим количеством нерастворимых в петролейном эфире, отсутствием смоляных кислот и наличием незначительных количеств фителита и ретена.

Фителит имел т. пл. 46—47°; d_4^{20} 0,938; n_D^{20} 1,5052; MR_D найдено 82,79, вычислено 83,34.

Найдено %: С 87,05; Н 12,29

$C_{19}H_{34}$. Вычислено %: С 86,95; Н 13,06

Ретен имел т. пл. 99—100°; a_4^{20} 1,1252; n_D^{20} 1,7970; MR_D найдено 88,69, вычислено 87,58.

Найдено %: С 92,21; Н 7,15

$C_{18}H_{18}$. Вычислено %: С 92,3; Н 7,7

Пикрат, т. пл. 123°. Производное с 1, 3, 5-тринитробензолом, т. пл. 139°. Ретен-хинон, т. пл. 197—197,5°.

Состав смолистых веществ хвойных достаточно подробно изучен (2-5).

Смоляные кислоты живицы *Pinus silvestris* имеют следующий состав: α -сапиновой кислоты 46%, левопимаровой 36% и декстропимаровой 18%.

Смоляные кислоты имеют состав $C_{20}H_{30}O_2$ и способны крайне легко под влиянием кислот или нагревания изомеризоваться. При изомеризации первичных смоляных кислот α -сапиновой и левопимаровой получается так называемая абиетиновая кислота.

С целью изучения химического состава смоляных веществ сосновых пней в зависимости от давности их пребывания в торфянике были поставлены опыты по определению состава смоляных кислот, полученных из пневого осмола 20-летней, 50-летней, 500-летней и 3000-летней давности.

После вымывания ретена в опытах с осмолем 500-летней давности в последних фракциях, и особенно эфирном экстракте окиси алюминия, была выделена смоляная кислота в виде призматических шести-

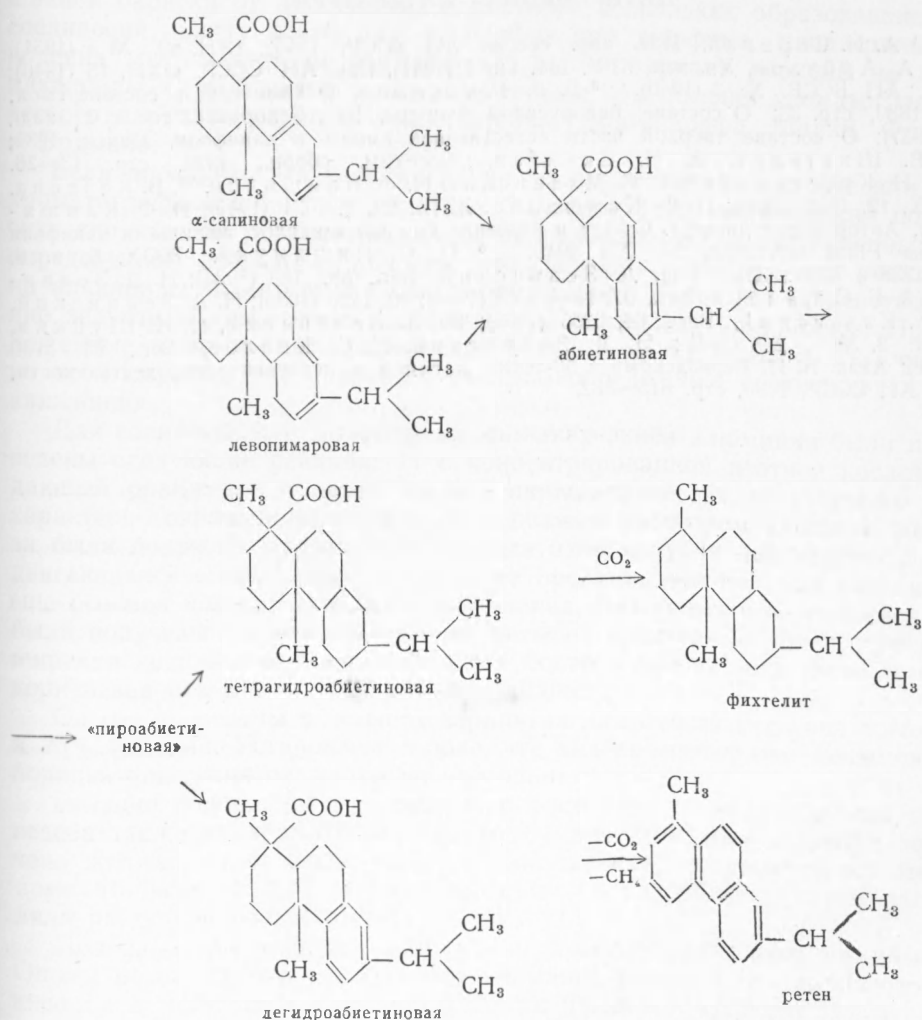
угольных кристаллов, похожих на кристаллы пиробиетиновой кислоты, впервые полученной в 1889 г. В. В. Шкателовым перегонкой абиетиновой кислоты под атмосферным давлением и имевшей т. пл. 181° и кислотное число 177. В настоящее время считают, что «пиробиетиновая» кислота представляет смесь дегидробиетиновой и ди- и тетрагидробиетиновой кислот. Из маточного раствора, полученного при промывке кристаллов пиробиетиновой кислоты, получены характерные трехугольные кристаллы низкоплавкой абиетиновой кислоты с т. пл. 164—165°.

Полученные результаты исследования состава смол приведены в табл. 2.

Таким образом, в результате пребывания сосновых пней в торфяных залежах смоляные кислоты аналогично терпенам претерпевали процесс изомеризации и одновременного дегидрирования и восстановления. Декарбоксилирование кислот приводило к образованию углеводородов — фихтелита и ретена. При этом из трех молекул смоляной кислоты образуется две молекулы фихтелита и одна ретена.

Таким образом, и для смоляных кислот идет перераспределение водорода между молекулами непредельных соединений с шестичленными циклами, открытое Н. Д. Зелинским (6).

Указанные превращения можно представить следующей схемой:



Давность осмола	Содержание в %					
	нераствор. в петро- лейн. эфире	первичн. смоляные к-ты	абиетинов. к-та	пироабие- тин. к-та	фихтелит	ретен
Из живицы	1,18	95,0	3,8	—	—	—
20 лет	3,42	71,58	25,0	—	—	—
50 "	5,34	34,66	60,0	—	—	—
500 "	11,58	—	5,0	29,45	36,21	17,76
3000 "	2,84	—	—	21,31	51,22	24,70

Выражаю благодарность чл.-корр. АН СССР Б. А. Арбузову за консультацию в определении химического состава фихтелитового масла.

Институт химии
Академии наук БССР

Поступило
26 I 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. И. Скриган, Мат. апр. сессии АН БССР, 1945; ДАН, 80, № 4 (1951).
² Б. А. Арбузов, Уч. зап. КГУ, 101, кн. 1 (1941); Изв. АН СССР, ОХН, 15 (1940); Изв. АН БССР, № 2 (1940). ³ В. В. Шкателов, О химическом составе смол, М., 1889, стр. 33; О составе белорусской живицы, Зап. Белорусск. гос. с.-х. акад., 4 (1927); О составе твердой части естественной смолы и канифоли. Минск, 1939; В. В. Шкателов, А. И. Скриган, Лесохим. сборн., 1936, стр. 13—26.
⁴ В. Н. Крестинский, С. С. Малевская, Н. Ф. Камшилов, Е. В. Казеева, ЖПХ, 12, 1840 (1939); Н. Ф. Камшилов, ЖПХ, 29, 9, 1021 (1949); Н. Ф. Камшилов, Автореферат диссерт. Состав и строение смоляных кислот живицы и канифоли сосны *Pinus silvestris*, 25 XII 1948. ⁵ П. С. Пищимука, ЖОХ, 5, в. 6, стр. 738 и 752 (1935). ⁶ Н. Д. Зелинский, Вер., 58, 185 (1925); Н. Д. Зелинский, Г. С. Павлов, Вер., 57, № 6, 1066 (1924); 66, 1420 (1933); Н. Д. Зелинский, Б. А. Казанский, Вер., 64, 2265 (1931); Н. Д. Зелинский, Н. И. Шуйкин, ДАН, 3, № 4, 255 (1934); Н. Д. Зелинский, Н. С. Козлов, Вер., 64, 2130 (1931); Акад. В. И. Вернадскому к 50-летию научной и педагогической деятельности, изд. АН СССР, 1936, стр. 875—882.