

К ИССЛЕДОВАНИЮ МЕХАНИЗМА ОКИСЛЕНИЯ ЭФИРОВ  
ЦЕЛЛЮЛОЗЫ КИСЛОРОДОМ

Х. СИНТЕЗ И ОКИСЛЕНИЕ ЭТИЛЦЕЛЛЮЗЫ, МЕЧЕННОЙ  
РАДИОУГЛЕРОДОМ В АЛКИЛЬНЫХ ГРУППАХ

*О. П. Козьмина, В. И. Курлянкина, А. Ф. Луковников,  
В. А. Молотков, А. К. Хрипунов*

При окислении простых эфиров целлюлозы молекулярным кислородом в области температур 70—140° образуются низкомолекулярные продукты реакции: альдегиды, спирты, сложные эфиры, перекиси, муравьиная кислота, двуокись и окись углерода [1, 2] и водород. Если происхождение альдегидов и спиртов из алкильных групп эфиров не вызывает сомнения (из метилцеллюлозы образуется формальдегид и метиловый спирт, из этилцеллюлозы — ацетальдегид и этиловый спирт, из бензилцеллюлозы — бензальдегид и бензиловый спирт), то образование муравьиной кислоты и окислов углерода возможно вследствие окислительного распада как глюкозного звена, так и алкильных групп. Последнее существенно для раскрытия механизма разрыва целлюлозной цепи и роли низкомолекулярных продуктов окисления в развитии окислительного процесса [3]. С этой целью, а также с целью доказательства окисления алкильных групп в сложноэфирные синтезирована радиоактивная этилцеллюлоза с меткой  $C^{14}$  в этильной группе и определена активность продуктов окисления.

**Экспериментальная часть**

Меченную этилцеллюлозу синтезировали действием йодистого этила с соответствующей удельной активностью на хлопковый линтер, мерсеризованный 50%-ной щелочью с добавлением фумаровой кислоты. Реакцию вели при температуре кипения галоидалкила в течение 60 час. в атмосфере азота. Степень замещения полученной этилцеллюлозы с меткой 1  $C^{14}$  в этоксиле ( $\text{ЭЦ} 1 C^{14}$ ) составляла 2,23 на глюкозное звено, в этилцеллюлозе с меткой 1,2  $C^{14}$  ( $\text{ЭЦ} 1,2 C^{14}$ ) — 2,67. Этилцеллюлозу тщательно отмывали, дialisировали и переосаждали из спирто-бензольного раствора гексаном. Окисление проводили в гетерогенных условиях в тонком слое при 110° в стеклянном сосуде с полистирольным дном в токе кислорода со скоростью 3 л/час.

Низкомолекулярные продукты конденсировали при —80°. Ацетальдегид дополнительно улавливали раствором димедона и гидроксиамина. Углекислый газ поглощали раствором едкого барита, окись углерода окисляли гонкалитом до  $\text{CO}_2$ , последнюю также поглощали раствором гидроокиси бария. Жидкие продукты окисления разделяли: ацетальдегид конденсировал с димедоном, а этиловый спирт связывали 3,5-динитробензоилхлоридом в соответствующий эфир [4, 6], этилформиат омыляли и полученный муравьинокислый натрий сжигали одномолярным раствором хромового ангидрида в фосфорной кислоте до двуокиси углерода. Свободную муравьиную кислоту выделяли в виде свинцовой соли, а затем также сжигали хромовой смесью. Для доказательства образования в окисленной этилцеллюлозе ацетильных групп окисленный эфир тщательно отмывали от низкомолекулярных продуктов и омыляли 0,1 н. раствором  $\text{NaOH}$ . Уксусная кислота выкристаллизовывалась в виде серебряной соли. После дополнительной очистки были измерены активности препаратов непосредственно в виде выделенных органических соединений и углекислого бария, полученного при их сожжении. Измерение удельной активности органических соединений и приведение ее к удельной активности углекислого бария проводилось по методике, описанной Луковниковым [5]. Экспериментальные данные приведены в таблице. Как видно из таблицы, ацетильные группы, почти весь альдегид и спирт образуются из этоксильных групп. Муравьиная кислота, окись и двуокись углерода на 85—90% образуются из целлюлозной цепи.

Авторы выражают благодарность М. Б. Нейману за консультацию.

## Относительные удельные радиоактивности продуктов окисления этилцеллюлозы, меченоей в этоксильной группе

Анализируемые соединения	Измеряемое производное <sup>1</sup>	ЭЦ (1 С <sup>14</sup> )				ЭЦ (1,2 С <sup>14</sup> )	
		удельная активность, импульсы мин·мг		удельная активность препарата, % удельная активность C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> J		удельная активность, импульсы мин·мг	удельная активность препарата, % удельная активность C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> J
		опыт I	опыт II	опыт I	опыт II		
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> J, употреблявшийся для этилирования	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> C <sub>7</sub> H <sub>3</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> /BaCO <sub>3</sub> )	(1035/1072)	1035	—	—	282	—
CH <sub>3</sub> COH	(димедонат/BaCO <sub>3</sub> )	(949/966)	898	(91,8/93,4)	87,0	279	99,0
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> C <sub>7</sub> H <sub>3</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	706	726	68,2	70,2	255	90,4
HCOOH связана в виде C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OOCH	BaCO <sub>3</sub>	123	88	11,9	8,5	24	8,5
HCOOH свободная	BaCO <sub>3</sub>	172	150	16,6	14,5	40	14,2
CO <sub>2</sub>	BaCO <sub>3</sub>	95	88	9,2	8,5	14	4,9
CO	BaCO <sub>3</sub>	14	21	1,3	2,0	7,6	2,7
CH <sub>3</sub> COOAg, полученное при омылении ацетильных групп окисленной этилцеллюлозы	(CH <sub>3</sub> COOAg/BaCO <sub>3</sub> )	(955/995)	1015	(92,4/96,1)	98,2	262	92,8

<sup>1</sup> Удельные активности органических соединений приведены к удельной активности BaCO<sub>3</sub>. Цифры, заключенные в скобки, означают: слева — удельные активности выделенных органических производных, справа — активность BaCO<sub>3</sub>, полученного при их сожжении. Приведенные значения являются средними из 4 параллельных определений.

### Выводы

1. Синтезированы два препарата радиоактивной этилцеллюлозы, меченой в этоксиле: только в метиленовой группе ( $1\text{ C}^{14}$ ) и в обоих углеродных атомах этоксильной группы ( $1,2\text{ C}^{14}$ ).
2. Показано, что при окислении этилцеллюлозы ацетальдегид и основная часть спирта образуются из этоксильных групп, муравьиная кислота,  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$  — из пиранового кольца.
3. Подтверждено образование ацетильных групп при окислении этилцеллюлозы.

Институт высокомолекулярных соединений  
АН СССР  
Институт химической физики АН СССР

Поступила в редакцию  
11 III 1961

### ЛИТЕРАТУРА

1. О. П. Козьмина, В. И. Курлянкина, Ж. прикл. химии, 31, 601, 1958.
2. О. П. Козьмина, В. И. Курлянкина, Ж. прикл. химии, 31, 1761, 1958.
3. D. I. Waddington, Proceedings of Royal Society, 252, 260, 1959.
4. И. В. Бerezин, Докл. АН СССР, 99, 563, 1954.
5. А. Ф. Луковников, Диссертация, ИФХ, 1952 г.; Сб.: Проблемы окисления углеводородов, Изд. АН СССР, 1954, стр. 78.
6. В. Я. Ефремов, Труды комиссии по аналитической химии, т. IX (XII), 1958, стр. 361.

**ON THE MECHANISM OF THE OXIDATION OF CELLULOSE ETHERS  
BY OXYGEN**  
**X. SYNTHESIS AND OXIDATION OF ETHYLCELLULOSE LABELED  
WITH RADIOCARBON IN THE ALKYL GROUPS**

**O. P. Kozmina, V. I. Kurlyankina, A. F. Lukovnikov, V. A. Molotkov,  
A. K. Khripunov**

#### Summary

Radioactive cellulose ethers with the label ( $\text{C}^{14}$ ) in the alkyl groups have been synthesized. On oxidation of ethylcellulose labeled at the 1-C and 1,2-C atoms of the ethoxyl groups all alkyl-containing low molecular reaction products (acetaldehyde, ethyl alcohol, peroxides, ethyl formate), and acetic acid obtained on hydrolysis of the acetyl groups formed as the result of the oxidation process, had a specific activity approaching (not less than 90%) that of the initial ether. Other oxidation products (formic acid,  $\text{CO}_2$  and  $\text{CO}$ ) were found to be of low activity (not more than 10% of the specific activity of ethylcellulose). This shows that the latter result from the glucose unit rather than from the alkyl groups.