

Е. Д. КАВЕРЗНЕВА

**НОВЫЕ ДАННЫЕ О ХИМИЧЕСКОМ СОСТАВЕ ОКСИЦЕЛЛЮЛОЗ**

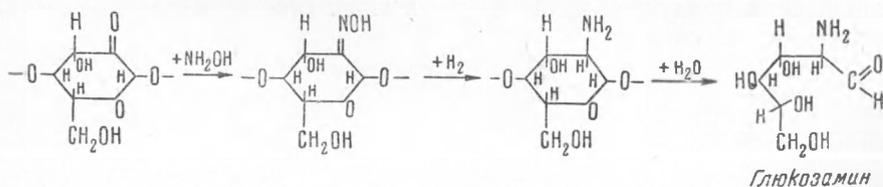
(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 17 III 1951)

В сообщении (1) мы показали, что результаты химического анализа некоторых оксицеллюлоз указывают на присутствие в них, наряду с альдегидными и карбоксильными, также и кетонных групп. В настоящее время получены новые экспериментальные доказательства наличия кетонных групп в оксицеллюлозах, а также некоторые указания на положение этих групп в глюкозных остатках целлюлозной макромолекулы.

После конденсации оксицеллюлоз, окисленных гипохлоритом натрия, с гидроксиламином, последующего восстановления продукта конденсации металлическим кальцием в водной среде и гидролиза его соляной кислотой до мономеров в реакционном продукте были обнаружены первичные аминные группы в количестве 25—30% от азота, присоединившиеся при конденсации.

Так как альдегидные группы были исключены путем избирательного окисления их гипоиодитом натрия до COOH (2), то аминные группы могли возникнуть только за счет конденсации кетонных групп. Следовательно, образование аминных групп при проведенных реакциях подтверждает наличие кетонных групп в оксицеллюлозах.

В случае нахождения кетонной группы у C<sub>2</sub> глюкозного остатка может образоваться глюкозамин по следующей схеме:



Качественная реакция на глюкозамин (3) в продуктах гидролиза после восстановления была слабо положительной.

Известная часть кетонных групп в оксицеллюлозах расположена по соседству с атомом углерода, несущим OH-группу. Это было показано путем реакций на эндиольную группу, в которую оксикетонная группировка легко переходит при соответствующем pH среды:



Для эндиольной группировки в установленных условиях опыта специфична реакция восстановления фосфорно-вольфрамового реактива (4) с появлением синей окраски (окраска появляется почти мгновенно при комнатной температуре). Ацетон, фурфурол, дикетоны не дали в этих условиях окрашивания, глюкоза дала следы окраски, сорбоза реагировала очень слабо.

Целый ряд испытанных соединений, в которых есть эндиольная группа или она может образоваться за счет изомеризации оксикетонной группировки, дал резко положительную реакцию (аскорбиновая, 2-кетоглюконовая кислоты, бензоин и др.).

Препараты оксицеллюлоз, окисленных  $\text{HClO}$ ,  $\text{NaClO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{NO}_2$  и кислородом воздуха в медно-аммиачном растворе, дали положительную реакцию на эндиольную группу.

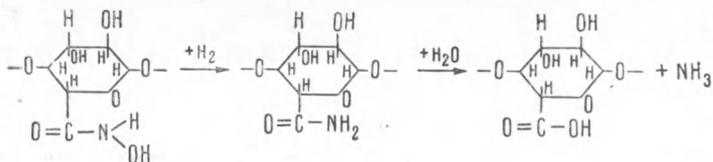
Не дали окраски исходная неокисленная хлопковая целлюлоза и препараты, окисленные иодной кислотой. Отсутствие окраски при испытании «диаальдегидцеллюлозы» подтверждает специфичность примененной реакции, так как при окислении иодной кислотой в целлюлозе не образуется кетонных групп. Следовательно, в большинстве оксицеллюлоз, полученных при действии неспецифических окислителей, имеется  $\alpha$ -оксикетонная группа.

Оксицеллюлозы дают также положительную реакцию на эндиольную группу с  $\text{TiCl}_4$  (5). Однако эта реакция менее чувствительна и неудобна для доказательства оксикетонной группы, так как для перехода в эндиол рН среды должен быть выше 10, а при реакции эндиола с  $\text{TiCl}_4$  требуется слабо кислая среда.

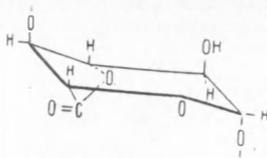
До последнего времени считалось, что при конденсации оксицеллюлоз с гидроксиламином (рН 5—6) реагируют только карбонильные группы. Эта реакция была положена в основу количественного метода определения СО-групп в оксицеллюлозах (6). Наши исследования выяснили, что  $\text{NH}_2\text{OH}$  вступает в этих условиях еще в другую реакцию с образованием гидроксамовых кислот. Присутствие последних в продуктах конденсации оксицеллюлоз было показано при помощи качественной реакции с  $\text{FeCl}_3$  в слабо кислой среде (розовое окрашивание препаратов).

Положительную реакцию дали все упомянутые выше препараты, кроме оксицеллюлоз, полученных окислением  $\text{HJO}_4$ .

Наличие гидроксамовых кислот в продуктах конденсации оксицеллюлоз с  $\text{NH}_2\text{OH}$  подтверждается также образованием значительных количеств аммиака (до 40% от азота, вступившего в конденсацию) после восстановления продуктов конденсации и гидролиза их кислотами. Реакция протекает по схеме:



Образование гидроксамовых кислот может быть вызвано только присутствием в оксицеллюлозах сложноэфирных или лактонных связей. Имеется ряд доводов, указывающих на лактонную природу этих связей: они очень неустойчивы, легко и быстро разрушаются на холоду в щелочной среде и вновь образуются в кислой. В глюкозных остатках целлюлозы 6-й углерод, несущий первичную ОН-группу, занимает транс-положение к ОН-группе у  $\text{C}_2$  и цис-положение к  $\text{C}_3$ . Поэтому наиболее вероятно образование связей между  $\text{COOH}$ -группами у  $\text{C}_6$  и ОН-группами у  $\text{C}_3$



хотя не исключены и другие комбинации, например, между СООН-группами у С<sub>2</sub> и С<sub>3</sub> и ОН-группами у С<sub>6</sub>.

Присутствие лактонных колец объясняет факт, неоднократно обсуждавшийся в литературе, о несоответствии в некоторых оксикислотах количества найденных общих и уоновых карбоксильных групп. Несответствие заключается в том, что, по данным анализа, количество уоновых СООН-групп превышает количество общих карбоксиллов. Мы встретились с таким явлением при анализе оксигеллюлоз, окисленных NaClO и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в кислой и нейтральной средах. Особенно резко выражено оно в оксигеллюлозах, окисленных NO<sub>2</sub>, где имеется большое количество уоновых карбоксиллов (7).

После открытия лактонных групп в оксигеллюлозах становится очень вероятным, что часть уоновых СООН-групп лактонно-замкнута и поэтому не может быть учтена при алкалиметрическом определении общих СООН-групп. В то же время при определении уоновых карбоксиллов CO<sub>2</sub> выделяют как свободные, так и лактонизированные карбоксиллы, а также группы углекислых эфиров, присутствующих, согласно нашим опытам, в ничтожных количествах в окисленных в кислой и нейтральной средах оксигеллюлозах. Благодаря этому может создаться кажущееся преобладание уоновых СООН над общими.

Институт органической химии  
Академии наук СССР

Поступило  
13 III 1951

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Е. Д. Каверзнева, ДАН, **58**, № 5 (1949). <sup>2</sup> A. R. Martin, L. Smith, R. L. Whistler and M. Harris, Journ. Res. Nat. Bur. Stand., **27**, 449 (1941). <sup>3</sup> N. Miller, Journ. Biol., **42**, 564 (1901); L. Elson and W. Morgan, Biochem. Zs., **27**, 1824 (1933). <sup>4</sup> B. Görlich et F. Odenasek, Coll. trav. chim. Tchechoslov., **13**, 448 (1948); S. R. Benedict, Journ. Biol. Chem., **51**, 189 (1929). <sup>5</sup> Ф. Файгль, Капельный анализ, 1943. <sup>6</sup> П. И. Петренко-Критченко и С. Лордкипанидзе, ЖРФХО, **33**, 432 (1901); E. Gladding and C. B. Purves, Paper Trade Journ., **116**, 26 (1943). <sup>7</sup> P. McGee, W. Fowler, E. Taylor, C. Unruh and W. Kenyon, Journ. Am. Chem. Soc., **69**, 355 (1947). <sup>8</sup> Cl. Ballou and K. Link, *ibid.*, **72**, 3147 (1950).