

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том I

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 1

1959

### РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ СИНТЕЗА ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С N-ЗАМЕЩЕННЫМИ АМИНОКИСЛОТЫ\*

Линь-Янь, В. А. Деревицкая, З. А. Роговин

Среди различных типов производных целлюлозы большой научный и технологический интерес могут представлять эфиры целлюлозы с аминокислотами. Введение в молекулу эфира целлюлозы аминогруппы создает возможность путем последующего превращения получить новые, разнообразные производные целлюлозы и ее эфиров, обладающие ценными свойствами. Синтез эфиров целлюлозы с аминокислотами и получение на основе этой реакции привитых сополимеров целлюлозы с белками могут иметь значение также для решения некоторых биологических и биохимических проблем.

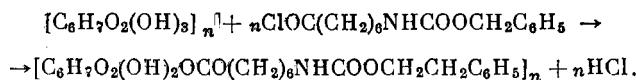
Систематических исследований в области синтеза эфиров целлюлозы с аминокислотами нет. В отдельных опубликованных патентах приводятся данные о получении легко окрашивающихся смешанных эфиров целлюлозы, содержащих небольшое количество остатков аминокислот. Так, например, в патенте Гарднера [1] приведен метод получения таких эфиров целлюлозы путем взаимодействия частично гидролизованной целлюлозы с N-ациламинокислотой в присутствии ангидрида хлоруксусной кислоты. Полученный эфир целлюлозы содержал в среднем один остаток аминокислоты на 10 элементарных звеньев макромолекулы целлюлозы. Свойства полученных продуктов не описаны.

Разработка методов получения эфиров целлюлозы с аминокислотами проводится в настоящее время в нашей лаборатории. Предварительные результаты, полученные при разработке этой проблемы, излагаются в данном сообщении.

В качестве исходных продуктов применялись препараты целлюлозы, инклюдированной различными методами, а также алкоголят целлюлозы, полученный обменной реакцией целлюлозы с изоамилатом натрия, растворенным в ксиоле [2]. В качестве этерифицирующих агентов применялись хлорангидриды N-замещенных аминокислот: хлорангидриды N-карбобензоксиглицина, N-карбобензокси- $\zeta$ -аминоэнантовой кислоты, N-фталилглицина и N-фталил- $\zeta$ -аминоэнантовой кислоты.

Указанные хлорангидриды N-замещенных аминокислот хорошо растворимы в органических растворителях, что значительно облегчало проведение реакции этерификации целлюлозы.

Реакция этерификации протекает по следующей схеме (на примере реакции взаимодействия целлюлозы с хлорангидридом N-карбобензоксиаминоэнантовой кислоты):



\* 80-е сообщение из серии «Исследование строения и свойств целлюлозы и ее эфиров».

Таблица 1

## Условия получения и свойства эфиров целлюлозы с N-производными глицина и аминоэнантовой кислоты

Этерифицирующий реагент	Условия этерификации			Состав получаемого эфира целлюлозы		
	время, час.	температура, °C	растворитель хлорангидрида	содержание азота, %	степень этерификации (значение $\gamma$ )	химический состав
Хлорангидрид карбобензоксиглицина	44	20	Диоксан	4,5	143,6	$C_6H_7O_2(OH)_{1,56}[OCOCH_2NHCOOCH_2C_6H_5]_{1,44}$
Хлорангидрид карбобензоксаминонэнантовой кислоты	44	20	Диоксан	3,84	106	$C_6H_7O_2(OH)_{1,94}[OCO(CH_2)_6NHCOOCH_2C_6H_5]_{1,06}$
Хлорангидрид фталилглицина	100	8	Смесь диоксана и ксиола (1 : 1)	4,5	142	$C_6H_7O_2(OH)_{1,58}[OCOCH_2NC_2O_2C_6H_4]_{1,42}$
Хлорангидрид фталальбаминоэнантовой кислоты	100	8	Смесь диоксана и ксиола (1 : 1)	3,85	110	$C_6H_7O_2(OH)_{1,9}[OCO(CH_2)_6NC_2O_2C_6H_4]_{1,10}$

Приложение. Исходный материал для этерификации — инклюдированная целлюлоза (вискозный шелк). Концентрация хлорангидрида в растворе 15—30%.

В табл. 1 приведены условия получения и состав эфиров целлюлозы с указанными выше производными аминокислот.

Не приводя данных о влиянии отдельных факторов (температура, продолжительность обработки, количество этерифицирующего реагента) на степень этерификации полученного эфира целлюлозы, можно сделать вывод, что синтез эфира целлюлозы с указанными производными аминокислот довольно высокой степени замещения ( $\gamma = 100—150$ ) протекает в сравнительно мягких условиях. Использование вместо  $\alpha$ -аминокислоты  $\zeta$ -аминокислоты заметно не влияет на условия проведения процесса и на степень этерификации образующегося эфира целлюлозы.

Сильно влияет на степень замещения образующегося эфира характер исходной целлюлозы и реагента, применяемого для инклюдирования целлюлозы.

Данные, иллюстрирующие влияние этого фактора на примере реакции взаимодействия инклюдированной целлюлозы с хлорангидридом N-карбобензоксиглицина, приведены в табл. 2.

Использование в качестве исходного продукта инклюдированной целлюлозы (особенно при применении в качестве инклюдирующего реагента диоксана) при проведении реакции этерификации в присутствии пиридана или алкоголята целлюлозы приводит к получению эфира целлюлозы примерно одинаковой степени этерификации. Поэтому в большинстве опытов в качестве исходного материала для этерификации применяется не алкоголят целлюлозы, а инклюдированная целлюлоза. Применение в качестве исходного материала гидратцеллюлозы (вискозный шелк) приводит к получению продуктов более высокой степени этерификации, чем при обработке в тех же условиях хлопковой целлюлозы. Так, например, если при обработке инклюдированного хлопка раствором хлорангидрида карбобензоксиглицина в диоксане в определенных условиях образуется эфир целлюлозы с  $\gamma = 45$ , то при этерификации в тех же

Таблица 2

Влияние характера исходной целлюлозы и реагента, применяемого для инклюдирования целлюлозы, на степень этерификации получаемых эфиров целлюлозы с N-замещенными аминокислотами

Исходный материал	Реагент, применяемый для инклюдирования целлюлозы	Растворитель для хлорангидрида производного аминокислоты	Состав получаемого эфира целлюлозы	
			% N <sub>2</sub>	значение γ
Хлопок	Ксиол	50% ксиола + 50% диоксана	0,99	15,7
»	Пиридин	Пиридин	2,00	45
Вискозный шелк	Диоксан	Диоксан	4,50	143,6
То же	Пиридин	Пиридин	3,89	95
»	»	50% диоксана + 50% пиридина	4,34	137

Примечание. Температура обработки 20°; время — 44 часа; концентрация хлорангидрида в растворе 15%.

условиях инклюдированного вискозного шелка получается эфир целлюлозы с γ = 95.

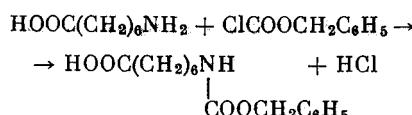
Аналогичное влияние характера исходной целлюлозы наблюдается и при получении эфиров целлюлозы с другими N-замещенными аминокислотами.

Полученные эфиры целлюлозы не растворяются в воде, медноаммиачном растворе, спирте и ацетоне.

Ниже приводятся методики получения N-производных аминоэнантовой кислоты, впервые синтезированных нами, и эфиров целлюлозы с N-замещенными аминокислотами.

#### Получение хлорангидрида N-карбобензокси-ζ-аминоэнантовой кислоты

а) Получение N-карбобензокси-ζ-аминоэнантовой кислоты [3]. К раствору 7,25 г аминоэнантовой кислоты в 30 мл воды добавляют поочереденно в несколько приемов 9,5 г хлорангидрида бензилового эфира угольной кислоты и 25 мл 4N NaOH. Реакция протекает по уравнению



Реакционную смесь непрерывно взбалтывают и охлаждают льдом. По окончании реакции раствор два раза обрабатывают 30 мл серного эфира, затем водный раствор подкисляют 6N HCl до выпадения кристаллов. Кристаллы отделяют от раствора, промывают водой до исчезновения реакции на хлор и сушат. Выход 13 г; температура плавления 91°. Элементарный состав:

Найдено %: С 64,4; Н 7,55; N 5,09.

Вычислено %: С 64,42; Н 7,53; N 5,02.

б) Получение хлорангидрида карбобензокси-ζ-аминоэнантовой кислоты [4]. 5,4 г карбобензокси-ζ-аминоэнантовой кислоты встряхивают с 35 мл безводного серного эфира и 5,5 г PCl<sub>5</sub> при непрерывном охлаждении реакционной смеси льдом. Через 20—30 мин. образуется однородный раствор. Жидкость отфильтровывают и затем выпаривают в вакууме при 10° без доступа влаги. Остаток дважды взбалтывают с сухим петролейным эфиром, затем снова заливают петролейный эфир и оставляют стоять до выделения хлорангидрида.

### Получение хлорангидрида N-фталиламиноэнантовой кислоты

**а) Получение N-фталиламиноэнантовой кислоты [5].** В стеклянной пробирке смешивают 1 г аминоэнантовой кислоты и 1 г ангидрида фталевой кислоты. Затем пробирку погружают на 15 мин. в масляную баню, предварительно нагретую до 180—185°. По истечении указанного времени пробирку осторожно охлаждают, пока образовавшийся продукт не затвердеет, а затем полученное N-фталильное производное перекристаллизовывают из 30%-ного водного раствора этилового спирта. Выход 1,6 г; температура плавления 111°. Элементарный состав полученного соединения:

Найдено %: С 65,41; Н 6,17; Н 5,09.  
Вычислено %: С 65,46; Н 6,18; Н 5,09.

**б) Получение хлорангидрида N-фталиламиноэнантовой кислоты [6].** 28,3 г N-фталиламиноэнантовой кислоты смешивают с 200 мл безводного бензина и 20,8 г  $\text{PCl}_5$  при периодическом встряхивании на водяной бане при 60°. Через 30 мин. образуется однородный раствор, который отфильтровывается и затем упаривается под вакуумом при пониженной температуре. Остаток после упаривания перекристаллизовывают из смеси бензола и петролейного эфира. При хранении в вакуум-эксикаторе над  $\text{P}_2\text{O}_5$  продукт постепенно разлагается.

### Синтез эфиров целлюлозы с N-карбобензоксиглицином и N-карбобензокси- $\zeta$ -аминоэнантовой кислотой

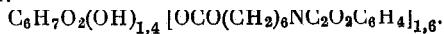
В колбе к 0,5 г инклюдированной целлюлозы добавляют 15 мл пиридина и затем 6 г хлорангидрида N-карбобензоксиглицина или N-карбобензоксиаминоэнантовой кислоты, растворенной в 15 мл пиридина или диоксана. Затем колбу герметически закрывают во избежание проникновения влаги и оставляют на определенное время при комнатной температуре. После окончания реакции образовавшийся эфир целлюлозы промывают метанолом, водой и ацетоном до исчезновения реакции на ион хлора и сушият в сушильном шкафу при 70°.

Содержание азота в полученном эфире целлюлозы с N-карбобензоксиглицином 4,5%, что соответствует степени замещения  $\gamma = 143,6$ . Содержание азота в эфире целлюлозы с N-карбобензоксиаминоэнантовой кислотой 3,29%, что соответствует значению  $\gamma = 100$ .

### Синтез эфира целлюлозы с N-фталилглицином и N-фталиламиноэнантовой кислотой

В колбу загружают 1,6 г инклюдированной целлюлозы, добавляют 30 мл пиридина и затем приливают раствор 13,8 г хлорангидрида N-фталилглицина в 30 мл смеси ксилола и диоксана (1 : 1) или 17,4 г хлорангидрида фталиламиноэнантовой кислоты в 40 мл смеси ксилола и диоксана (1 : 1). Реакция проводится в течение 8 час. в колбе с обратным холодильником при 100°.

Последующая обработка полученного эфира целлюлозы та же, что и в предыдущих опытах. В указанных условиях проведения реакции образуется эфир целлюлозы с N-фталиламиноэнантовой кислотой с  $\gamma = 160$  следующего состава:



#### Элементарный состав

Найдено %: С 62,88; Н 6,12; Н 3,80.  
Вычислено %: С 62,5; Н 6,01; Н 3,85.

Эфир целлюлозы с N-фталилглицином имеет состав:

Найдено %: С 58,6; Н 3,71; Н 4,80.  
Вычислено %: С 56,8; Н 3,96; Н 4,50.

### Выводы

1. Исследовалась возможность получения эфиров целлюлозы с N-производными  $\alpha$ - и  $\beta$ -аминокислот.
2. Синтезированы N-карбобензоксиаминоэнантовая кислота и ее хлорангидрид, а также N-фталиламиноэнантовая кислота и ее хлорангидрид.
3. Синтезированы эфиры целлюлозы с N-карбобензоксиглицином и N-карбобензоксиаминоэнантовой кислотой, а также с N-фталилглицином и N-фталиламиноэнантовой кислотой, содержащие 1,0—1,5 остатка N-производного аминокислоты на элементарное звено макромолекулы целлюлозы.

Московский текстильный институт

Поступила в редакцию  
9 I 1959

### ЛИТЕРАТУРА

1. T. S. Gardiner, амер. пат. 246152, 1949.
2. B. Derevitskaya, N. Prokof'eva, Z. Rogovin, ЖОХ, 28, 1374, 1958.
3. H. Bergman, L. Zarvas, Ber., 65, 1192, 1932.
4. T. Sheeman, V. Frank, J. Am. Chem. Soc., 71, 1859, 1949.
5. J. Billman, W. Hartig, J. Am. Chem. Soc., 70, 1473, 1948.
6. T. Sheeman, J. Victor, V. Frank, J. Am. Chem. Soc., 71, 1856, 1949.

### DEVELOPMENT OF METHODS FOR THE SYNTHESIS OF CELLULOSE ESTERS WITH N-SUBSTITUTED AMINO ACIDS

*Lin'-Yan', V. A. Derevitskaya, Z. A. Rogovin*

#### S u m m a r y

The following cellulose esters with N-substituted amino acids have been obtained by the action of the acyl chlorides of N-substituted amino acids on inclusion cellulose in a solvent medium: N-carbobenzoxy- and N-phthalylglycine, and N-carbobenzoxyaminoenanthic and N-phthalylaminoenanthic acids. The esters were of a degree of substitution from  $\gamma = 20$  to 162.