ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том I *1959* *№ 8*

СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ДРУГИХ ПОЛИСАХАРИДОВ

II. СИНТЕЗ АМИДОВ АЛЬГИНОВОЙ КИСЛОТЫ И КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ С АМИНОКИСЛОТАМИ[1]

Сунь-Тун, В. А. Деревицкая, З. А. Роговин

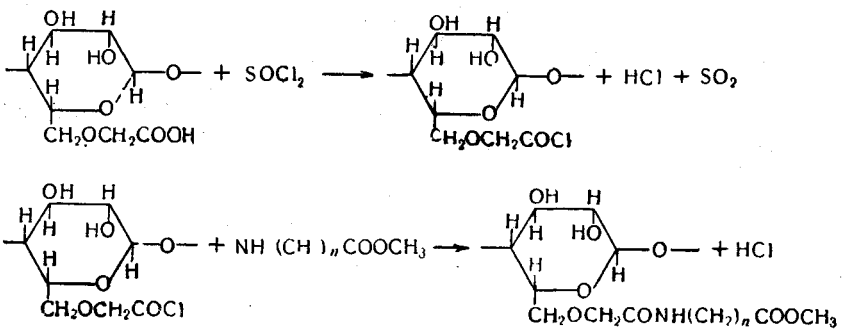
За последние годы опубликован ряд работ по получению привитых сополимеров целлюлозы с поливиниловыми боковыми цепями [1,2]. Привитые сополимеры целлюлозы или других полисахаридов с гетероцепными синтетическими полимерами не описаны; данная работа является первым этапом исследования по синтезу привитых сополимеров с полиамидами.

Полиамиды, так же как исходные аминокислоты, содержат карбоксильную и амино-группы и могут реагировать с гидроксильной группой макромолекулы целлюлозы с образованием сложноэфирной связи по схеме: Целл.— OH + HOOC — Полиамид — NH_2 → целл.— OCO — полиамид — NH_2 + H_2O или с карбоксилсодержащими производными полисахаридов с образованием амидной связи по схеме: полисахарид — COOH + NH_2 — полиамид — COOH → полисахарид — CONH — полиамид — COOH + H_2O.

Эфиры целлюлозы с *N*-замещенными аминокислот были синтезированы в нашей лаборатории ранее [3].

Для синтеза амидов в качестве исходных полисахаридов использовали карбоксиметилцеллюлозу (КМЦ) и альгиновую кислоту, в качестве аминокислот — глицин, ε-аминокапроновую и ξ-аминоэнантовую кислоты.

Синтез проводился по схеме (на примере КМЦ):



Полученный хлорангидрид КМЦ анализировали на содержание хлора. Кроме того, определяли содержание метоксильных групп в метиловом эфире КМЦ, полученном при обработке хлорангидрида абсолютным метанолом. Результаты анализа приведены в табл. 1.

[1] 82-е сообщение из серии «Исследование строения и свойств целлюлозы».

При обработке альгиновой кислоты тионилхлоридом не удалось получать хлорангидрид. Выделенный продукт не содержал хлора, но реагировал с эфирами аминокислот с образованием амидов, тогда как при взаимодействии исходной альгиновой кислоты с эфирами аминокислот в тех же условиях амиды не образуются.

Эти факты позволяют предположить, что реакция образования хлорангидрида альгиновой кислоты сопровождается лактонизацией или образованием ангидридов. Лактонизация, характерная для уроновых кислот, по нашему мнению, более вероятна, тем более, что в случае образования ангидридов при последующем взаимодействии с аминокислотой возможно образование амида только со степенью замещения $\gamma = 50$. Нами получены амиды со значением $\gamma = 90$.

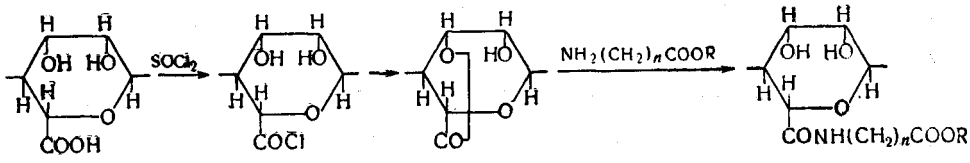
Таблица 1

Состав хлорангидрида карбоксиметилцеллюлозы

Содержание хлора в хлорангидриде КМЦ[1], %	γ по Cl	Содержание OCH_3-групп в метиловом эфире КМЦ, %	γ по OCH_3
11,85	75	10,20	73
11,90	75	10,20	73
12,20	78	10,85	78
12,18	78	10,75	77

[1] Степень замещения исходной КМЦ, значение $\gamma=85$.

Реакция образования амидов альгиновой кислоты протекает, по-видимому, по следующей схеме:



Данные о составе амидов альгиновой кислоты и КМЦ приведены в табл. 2. В табл. 3 приведены данные о растворимости полученных амидов.

Экспериментальная часть

Получение амидов альгиновой кислоты и КМЦ и аминокислот. Получение хлорангидрида КМЦ. Для получения хлорангидрида используют КМЦ, полученную путем переосаждения из водного раствора Na-соли технической КМЦ ацетоном. Осадок подкисляют 5%-ной соляной кислотой и промывают метанолом в аппарате Сокслета до полного удаления Cl^-. Для повышения реакционной способности КМЦ инклюдируют. С этой целью свежепереосажденный продукт промывают метанолом и затем бензолом.

Инклюдированную КМЦ обрабатывают свежеперегнанным тионилхлоридом при температуре кипения (78°) в колбе с обратным холодильником в течение 3 час.

Продукт реакции отфильтровывают и промывают абсолютно сухим петролейным эфиром до полного удаления ионов хлора. Продукт сушат в вакуум-эксикаторе до постоянного веса и анализируют на содержание хлора титрованием раствором азотнокислого серебра.

Альгиновую кислоту, применяемую для обработки тионилхлоридом, получают из технической альгиновой кислоты путем переосаждения ацетоном из водного раствора и инклюдирования бензолом.

Продукт, выделенный после обработки тионилхлоридом, не содержал хлора, но был использован в реакции получения амидов аминокислот.

Получение метиловых эфиров аминокислот. Метиловые эфиры глицина, аминокапроновой и аминоэнантовой кислот получали по методу Фишера [4], предложенному и для получения эфиров α-аминокислот. Через суспензию аминокислоты в метаноле (10 *г* ε- и ξ-аминокислоты в 20 *мл* метанола, для глицина — 60 *мл* метанола) пропу-

Таблица 2

Состав амидов альгиновой кислоты и карбоксиметилцеллюлозы с α, ε и ξ-аминокислоты

Наименование амида	Содержание азота, %	γ по азоту	Содержание OCH_3-групп, %	γ по OCH_3	Содержание COOH-групп, %	γ по COOH	Химическая формула
Амид альгиновой кислоты:							
с глицином	4,96	85	10,9	82	1,36	16	$C_5H_7O_4(COOH)_{0,15}[CONHCH_2COOCH_3]_{0,85}$
с ε-аминокапроновой кислотой	4,38	91	9,50	90	1,07	7	$C_5H_7O_4(COOH)_{0,09}[CONH(CH_2)_5COOCH_3]_{0,91}$
с ξ-аминоэнантовой кислотой	4,25	92	9,20	91	1,2	8,1	$C_5H_7O_4(COOH)_{0,08}[CONH(CH_2)_6COOCH_3]_{0,92}$
Амид КМЦ:							
с глицином	3,84	72	8,40	70	—	—	$C_6H_7O_2(OH)_{2,15}(OCH_2COOH)_{0,15}[OCH_2CONHCH_2COOCH_3]_{0,70}$
с ε-аминокапроновой кислотой	3,40	74	7,62	75	—	—	$C_6H_7O_2(OH)_{2,15}(OCH_2COOH)_{0,10}[OCH_2CONH(CH_2)_5COOCH_3]_{0,75}$
с ξ-аминоэнантовой кислотой	3,30	75	7,20	74	—	—	$C_6H_7O_2(OH)_{2,15}(OCH_2COOH)_{0,10}[OCH_2CONH(CH_2)_6COOCH_3]_{0,75}$

Таблица 3

Растворимость амидов альгиновой кислоты и карбоксиметилцеллюлозы с α, ε и ζ-аминокислотами

Наименование амида	Растворители											
	H_2O	2% NaOH	85% HCOOH	30% CH_3COOH	50% H_2SO_4	$Cu(NH_3)_4 \cdot (OH)_2$	CH_3OH	C_2H_5OH	C_3H_7OH	Диэтиловый эфир	Диметилформамид	Ацетон
Амид альгиновой кислоты:												
с глицином	—[1]	+[1]	+	—	—	+	—	—	—	—	—	
с $NH_2(CH_2)_5COOCH_3$	—	+	+	+	+	+	+	+	+	—	+	
с $NH_2(CH_2)_6COOCH_3$	—	+	+	+	+	+	+	+	+	—	+	
Амид КМЦ:												
с глицином	—	+				+	—	—	—	—	—	—
с $NH_2(CH_2)_5COOCH_3$	—	+				+	Набухание	—	—	—	—	—
с $NH_2(CH_2)_6COOCH_3$	—	+				+	Набухание	—	—	—	—	—

[1] + растворим, — нерастворим.

скали сухой HCl. Образующийся хлоргидрат аминокислот переходит в раствор. Раствор охлаждают и выпавшие кристаллы хлоргидрата метилового эфира аминокислоты отфильтровывают. Для очистки вещество вновь растворяют в метаноле, насыщенном HCl, и выпавшие при охлаждении кристаллы отфильтровывают. Для разрушения хлоргидрата через суспензию 25 *г* сухого хлоргидрата метилового эфира аминокислоты в 50 *мл* сухого эфира пропускали сильный ток сухого аммиака. Выпавшие кристаллы NH_4Cl отфильтровывали, и раствор сушили над прокаленным поташом. После отгонки растворителя получался эфир аминокислоты в виде бесцветной жидкости. Данные анализа приведены в табл. 4.

Таблица 4

Состав метиловых эфиров α, ε и ξ-аминокислот

Состав реагента, применяемого для обработки	N_2, %		OCH_3, %		Температура плавления, °C	Выход, %
	рассчитанные	найденные	рассчитанные	найденные		
$HCl \cdot NH_2CH_2COOCH_3$	11,15	11,05	24,70	24,60	175	75
$HCl \cdot NH_2(CH_2)_5COOCH_3$	7,72	7,70	17,06	17,10	91—93	70
$HCl \cdot NH_2(CH_2)_6COOCH_3$	7,16	7,05	15,85	15,83	129—130	66
$NH_2CH_2COOCH_3$	15,74	15,60	34,80	34,75	Жидкость	47,7
$NH_2(CH_2)_5COOCH_3$	9,65	9,62	21,38	21,29	»	49
$NH_2(CH_2)_6COOCH_3$	8,80	8,75	19,50	19,40	»	49

Получение амидов КМЦ и альгиновой кислоты и глицина, ε-аминокапроновой и ξ-аминоэнантовой кислот. Хлорангидрид КМЦ (1 *моль*) или альгиновую кислоту (1 *моль*), обработанную тионилхлоридом, заливают раствором 2,5 *молей* метилового эфира аминокислоты в абсолютном эфире и оставляют при 20° на 24 часа. Избыток эфира аминокислоты необходим для связывания HCl, выделяющегося при реакции. Продукт реакции отфильтровывают и последовательно промывают водой, метанолом и эфиром для полного удаления эфира аминокислоты и ее хлоргидрата. Полнота промывки устанавливается по постоянству содержания азота после последующих промывок.

Выводы

Синтезирован новый класс производных полиуроновых кислот — амиды альгиновой кислоты и карбоксиметилцеллюлозы с глицином, ε-аминокапроновой и ξ-аминоэнантовой кислотами. Даны общие характеристики свойств таких продуктов.

Московский текстильный институт

Поступила в редакцию
30 IV 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, Т. А. Макарова, Ж. общ. химии, **21**, 1383, 1951.
2. С. Н. Ушаков, О. М. Климова, Е. И. Файнгор, Ж. прикл. химии, **27**, 71, 1954.
3. Ли-Янь, В. А. Деревицкая, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., **1**, 157, 1959.
4. E. Fischer, Ber., **34**, 433, 2868, 1901.

SYNTHESIS OF NEW CELLULOSE AND OTHER POLYSACCHARIDE DERIVATIVES. II. THE SYNTHESIS OF AMINO ACID AMIDES OF ALGINIC ACID AND CARBOXYMETHYLCELLULOSE

Sun'-Tun, V. A. Derevitskaya, Z. A. Rogovin

Summary

A new class of polyuronic acid derivatives, viz., the glycine, ε-aminocaproic acid and ξ-aminoenanthic acid amides of alginic acid and carboxymethylcellulose, has been synthesized for the first time.