

СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ДРУГИХ ПОЛИСАХАРИДОВ

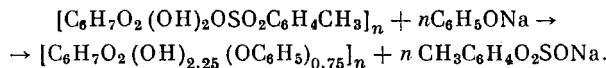
V. СИНТЕЗ ФЕНИЛОВЫХ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СВОЙСТВ¹

З. А. Роговин, Т. В. Владимирова

Несмотря на значительные успехи, достигнутые за последние годы в области синтеза разнообразных новых производных целлюлозы, обладающих технически ценными свойствами, до настоящего времени не удалось осуществить синтез одного из наиболее интересных простых эфиров целлюлозы — фенилового эфира целлюлозы. Неоднократные попытки, предпринятые различными исследователями по получению этих эфиров, не привели к положительным результатам.

В результате проведенных исследований нами был разработан метод синтеза фенилового эфира целлюлозы, при помощи которого удалось получить фениловый эфир целлюлозы сравнительно высокой степени замещения. В этой статье приводятся основные данные об условиях получения и свойствах этого нового эфира целлюлозы.

Фениловый эфир целлюлозы синтезирован нами путем обменной реакции замещения — взаимодействия фенолята натрия с эфиром целлюлозы с *p*-толуолсульфокислоты (тозиловый эфир целлюлозы). Эта реакция, известная ранее [1] для простых спиртов, при синтезе фенилового эфира целлюлозы протекает по следующей схеме:



Фенилирование целлюлозы осуществляется в течение 3—4 час. при повышенной температуре (110—120°) действием раствора фенолята натрия в феноле на монотозиловый эфир целлюлозы. Так как этот эфир целлюлозы также растворяется в феноле при повышенной температуре, то реакция фенилирования осуществляется в гомогенной среде, что облегчает получение сравнительно высокоалкилированного продукта. При обработке тозилового эфира целлюлозы в указанных условиях получается фениловый эфир целлюлозы с $\gamma = 75$ —80. Степень алкилирования этого эфира целлюлозы определялась на основании результатов элементарного анализа. Полученный эфир целлюлозы не содержал серы и, следовательно, отщепление тозиловой группы в указанных условиях обработки произошло полностью.

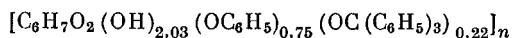
При дальнейшем исследовании синтезированного нами фенилового эфира целлюлозы представляло интерес выяснение двух вопросов: а) положение фенильной группы в элементарном звене макромолекулы целлюлозы и б) возможность получения эфиров целлюлозы более высокой степени замещения.

Для установления положения фенильной группы в элементарном звене макромолекулы целлюлозы было проведено тритилирование фе-

¹ 87-е сообщение из серии «Исследование строения и свойств целлюлозы и ее эфиров».

нилового эфира целлюлозы. Как известно [2], трифенилхлорметан реагирует избирательно преимущественно с первичными спиртовыми группами. Поэтому, определяя степень тритиирования смешанного фенилтритиолового эфира целлюлозы, можно определить количество свободных первичных спиртовых групп в фениловом эфире целлюлозы, а тем самым рассчитать распределение фенильных групп между первичными и вторичными спиртовыми группами.

В результате тритиирования фенилового эфира целлюлозы $\gamma = 75$ (условия проведения процесса см. методическую часть) был получен смешанный фенилтритиоловый эфир целлюлозы следующего состава:



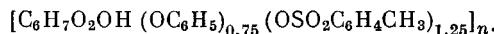
Следовательно, при получении фенилового эфира целлюлозы с $\gamma=75$ фенилируются только первичные спиртовые группы. В фениловом эфире целлюлозы с $\gamma = 75$ фенильные группы находятся в элементарном звене у углеродного атома в положении 6. Этот вывод является вполне естественным, так как исходным продуктом для синтеза этого эфира целлюлозы являлась 6-монотозилцеллюлоза.

Для выяснения возможности синтеза более высокозамещенных фениловых эфиров целлюлозы, в которых в реакции алкилирования принимают участие не только первичные, но и вторичные спиртовые группы, нами использовались два метода:

а) дополнительное тозилирование фенилцеллюлозы с $\gamma = 75$ с последующим взаимодействием полученного фенилтозилового эфира целлюлозы с раствором фенолята натрия;

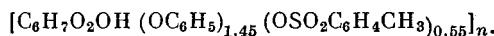
б) получение высокозамещенной тозилцеллюлозы ($\gamma = 200$) и взаимодействие ее с раствором фенолята натрия в феноле по предложенному нами методу.

Путем дополнительного тозилирования фенилцеллюлозы с $\gamma = 75$ раствором *p*-толуолсульфохлорида в пиридине при 20° в течение 96 час. (см. методическую часть) был получен фенилтозиловый эфир целлюлозы с $\gamma = 200$ следующего состава:



Дополнительное фенилирование этого смешанного эфира целлюлозы обработкой раствора фенолята натрия при 115° в течение 5 час. привело к заметному повышению содержания фенильных групп. Однако полностью отщепить тозильные группы путем реакции двойного обмена не удалось.

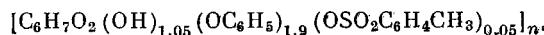
После дополнительного фенилирования смешанный эфир целлюлозы имел следующий состав:



Возможность получения смешанного эфира целлюлозы, в котором содержание фенильных групп соответствует значению $\gamma = 145$, показывает, что в реакцию фенилирования могут вступать не только первичные, но и вторичные спиртовые группы.

Этот вывод был подтвержден результатами, полученными при фенилировании дитозилцеллюлозы. Тозилцеллюлозу с $\gamma = 200$ получали по методике Гесса и Любича [3]. Полученный эфир целлюлозы содержал 13,68% серы, что соответствовало эфиру целлюлозы с $\gamma = 200$.

При последующей обработке дитозилцеллюлозы раствором фенолята натрия был получен смешанный фенилтозиловый эфир целлюлозы, содержащий значительное количество тозильных групп. Этот смешанный эфир имел следующий состав:



Следовательно, в этом препарате содержание фенильных групп еще выше — значение γ (по фенильным группам) составляет 190. По-видимому, в соответствующих условиях проведения реакции может быть получена и трифенилцеллюлоза.

Фениловые эфиры целлюлозы невысокой γ растворяются в ограниченном числе растворителей. Однако растворимость этих эфиров, так же как и других простых и сложных эфиров целлюлозы, значительно увеличивается при повышении степени их замещения.

Так, например, фениловый эфир целлюлозы с $\gamma = 75$ из большого числа исследованных нами растворителей растворялся только в феноле и частично при нагревании в пиридине. Фениловый эфир целлюлозы с $\gamma = 190$ (или, точнее, смешанный фенилтозиловый эфир с $\gamma = 200$), кроме фенола, растворим при нормальной температуре в пиридине, циклогексаноне, ацетоне, хлоороформе и диметилформамиде.

Температура размягчения фенилового эфира целлюлозы с $\gamma = 75$ составляет 210—212°. При повышении степени замещения температура размягчения этих эфиров соответственно понижается и для смешанного и фенилтозилового эфира с $\gamma = 200$ (по фенильным группам 190) составляет 145°.

Низкозамещенные фениловые эфиры целлюлозы химически неоднородны и могут быть путем фракционного растворения разделены на фракции, заметно отличающиеся между собой по степени алкилирования. Так, например, при обработке фенилового эфира целлюлозы с $\gamma = 75$ 1 н. раствором триметилбензиламмонийгидроксида растворилось 20—25 % от общего количества исследованного продукта. Как показали проведенные определения, эта фракция представляет собой фениловый эфир пониженной степени замещения ($\gamma = 58$), в то время как у нерастворимой в этом растворителе фракции значение γ составляло 85. Наоборот, в пиридине при нормальной температуре растворяется фракция более высокой степени замещения (по сравнению с значением γ для нефракционированного препарата). Если для исходного фенилового эфира значение $\gamma = 75$, то для фракции, растворимой в пиридине, $\gamma = 85$. Следовательно, метод фракционного растворения в четвертичном аммониевом основании и в пиридине может быть использован для определения химической неоднородности низкозамещенных препаратов фенилцеллюлозы.

Введение фенильной группы в молекулу целлюлозы значительно снижает ее гигроскопичность. Так, например, фениловый эфир целлюлозы с $\gamma = 75$, при 65 % относительной влажности, сорбирует 2,9 % влаги, в то время как гидратцеллюлоза, из которой был получен этот эфир в тех же условиях, поглощает 11 % влаги.

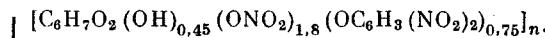
Фениловый эфир целлюлозы, так же как и другие простые эфиры целлюлозы, устойчив к воздействию разбавленных растворов кислоты и щелочей. Так, например, в результате обработки 1 н. раствором H_2SO_4 при 20° в течение 24 час. или при 100° в течение 1 часа, а также 2 н. раствором $NaOH$ при 20° (24 часа) степень замещения фениловых эфиров целлюлозы не изменяется. При обработке 2 н. раствором $NaOH$ при 100° в течение 5 час. значение γ фенилового эфира целлюлозы уменьшается на 5—9 %. Фениловые эфиры целлюлозы достаточно устойчивы к термической обработке и при прогреве в течение 4—6 час. при 100° значение γ для этих эфиров не изменяется.

Наличие фенильных групп в молекуле дает возможность получить ряд новых производных целлюлозы. В данной статье приводятся краткие сведения о некоторых производных фенилового эфира целлюлозы, в частности о нитрофениловых эфирах целлюлозы. Это соединение получалось нами нитрацией фенилового эфира целлюлозы.

Нитрацию фенилового эфира целлюлозы с $\gamma = 75$ проводили нитрующей смесью следующего состава: HNO_3 40%; H_3PO_4 35%; P_2O_5 25%. В принятых нами условиях проведения процесса нитрации (модуль ванны

50, температура 15°, время 5 час.) происходила нитрация основного количества свободных OH-групп и, кроме того, в каждое фенильное ядро вводилось по две нитрогруппы. Для введения третьей нитрогруппы (получение тринитрофенола) необходимо проведение процесса нитрации в более жестких условиях.

Полученный смешанный эфир целлюлозы (нитрат-нитрофениловый эфир) имел следующий состав:



Он полностью растворялся в ацетоне и в нитробензоле. Такой смешанный эфир целлюлозы, в молекуле которого содержится как нитро-, так и нитратные группы, может представлять значительный интерес.

Большой интерес представляла также попытка выделения 6-монофенилглюкозы из продуктов гидролиза фенилового эфира целлюлозы. Так же как для поли- и для моносахаридов фениловые эфиры пока не получены. Для осуществления полного гидролиза фенилового эфира целлюлозы была проведена обработка его при различной температуре (от -10 до +24°) концентрированным раствором H₂SO₄ и сверхконцентрированной HCl. Однако при гидролизе концентрированной H₂SO₄ и HCl в результате ряда побочных процессов, в частности сульфирования фенола при действии концентрированной H₂SO₄, получается продукт гидролиза и частичного разложения моносахаридов. Поэтому выделение фенилглюкозы этим методом не представлялось возможным. При гидролизе фенилцеллюлозы 80—98% HF продукт гидролиза не менял окраски, что в известной степени характеризует отсутствие побочных реакций и распада в этих условиях. Однако продукт гидролиза не растворялся ни в одном из растворителей, в которых растворима фенилцеллюлоза. Этот неожиданный факт объясняется тем, что в результате взаимодействия альдегидной группы молекулы моносахарида с фенильной группой в присутствии концентрированной кислоты образуется полимер сетчатой структуры (аналогично образованию фенолформальдегидной смолы). Поэтому выделение растворимого продукта гидролиза, в частности монофенилглюкозы, пока не увенчалось успехом.

Методическая часть

Получение тозиловых эфиров целлюлозы. Тозиловый эфир целлюлозы получали по методике Гесса и Любича [3]. В качестве исходного материала для тозилирования применяли вискозный шелк и хлопковый пух, подвергнутый предварительной активации (обработка 10%-ным раствором NaOH, отмывка щелочи водой, затем метиловым спиртом и пиридином с последующей сушкой). Степень этерификации полученных тозиловых эфиров целлюлозы определили по содержанию серы.

Получение фениловых эфиров целлюлозы. Фенолят натрия, применяющийся для обработки тозилового эфира целлюлозы, получали нагреванием сухого фенола с NaOH при температуре 150—200° в течение 30 мин. На 10 г абсолютно сухой тозилцеллюлозы с γ = 100 добавляли 40 г абсолютно сухого фенолята натрия (10 молей фенолята натрия на одно элементарное звено макромолекулы тозилового эфира целлюлозы) и затем эту смесь растворяли в 100 мл фенола при 100°. После окончания растворения температуру повышали до 110—120° и реакцию проводили при этой температуре 4—6 час. Затем раствор охлаждали до 50° и разбавляли метиловым спиртом до 1000 мл. При разбавлении из раствора выпадал фениловый эфир целлюлозы в виде белого хлопьевидного осадка, который отфильтровывали, многократно промывали метиловым спиртом до отсутствия реакции на

фенол в промывных водах и затем промывали 0,1 н. раствором HCl и водой до полного удаления натриевой соли толуолсульфонокислоты.

Фениловый эфир целлюлозы высушивали в вакуум-сушильном шкафу при остаточном давлении 2—3 мл и температуре 40°. Состав фенилового эфира определяли по элементарному анализу. Если применять для реакции меньшее количество фенилирующего реагента (менее 10 молей фенолята натрия на элементарное звено молекулы тозилцеллюлозы) или менее продолжительное время обработки, то полного отщепления тозиловых групп не происходит.

Ниже приведены некоторые результаты анализа состава полученных фениловых эфиров целлюлозы.

Состав фенилового эфира целлюлозы.
 $[C_6H_7O_2(OH)_{2,25}(OC_6H_5)_{0,75}]_n$

Вычислено %: C 57,58; H 5,93.
 Найдено %: C 57,28; 57,29; 57,49; H 5,81; 5,87.

Состав фенилового эфира целлюлозы.
 $[C_6H_7O_2(OH)_{2,37}(OC_6H_5)_{0,73}]_n$

Вычислено %: C 55,7; H 5,96.
 Найдено %: C 55,74; 55,90; H 5,53; 5,61.

Получение смешанного тозилфенилового эфира целлюлозы. 0,7 г фенилцеллюлозы с $\gamma = 75$ обрабатывали раствором 8,2 г *n*-толуолсульфохлорида в 14 г пиридина (количество *n*-толуолсульфохлорида составляло шесть молей на элементарное звено молекулы фенилцеллюлозы). Время обработки 96 час. при 20°. Образовавшийся смешанный эфир целлюлозы высаживали из раствора в пиридине в воду. Осадок промывали метиловым спиртом, водой, обрабатывали на кипящей водяной бане с обратным холодильником метиловым спиртом в течение 4 час. и затем сушили в вакуум-эксикаторе над P_2O_5 . Выход 92% от теоретического.

Состав полученного смешанного эфира целлюлозы. $[C_6H_7O_2OH(OC_6H_5)_{0,75}(OSO_2C_6H_4CH_3)_{1,15}]_n$

Вычислено %: C 56,13; H 4,98; S 9,72.
 Найдено %: C 56,13; 56,07; H 4,92; 5,00; S 9,77; 9,80.

Температура размягчения этого эфира 165—170°.

Дополнительное фенилирование тозилфенилцеллюлозы. 1,5 г смешанного эфира целлюлозы указанного выше состава обрабатывали раствором 5,2 г фенолята натрия в 35 г фенола при 115—120° в течение 5 час. Последующая обработка та же, что и при получении фенилового эфира целлюлозы. Выход 75—80% от теоретического.

Состав полученного продукта
 $[C_6H_7O_2OH(OC_6H_5)_{1,45}(OSO_2C_6H_4CH_3)_{0,55}]_n$

Вычислено %: C 62,34; H 5,35; S 4,93.
 Найдено %: C 62,44; 62,48; H 5,41; 5,40; S 5,12; 4,89.

Температура размягчения 150—152°.

Нитрация фенилцеллюлозы. 0,5 г абсолютно сухой фенилцеллюлозы с $\gamma = 75$ обрабатывали 25 мл нитрующей смеси, содержащей 40% HNO_3 (100%), конц. 35% H_3PO_4 и 25% P_2O_5 в течение 5 час. при 15° и при периодическом встряхивании. Фенилцеллюлоза растворялась в нитрующей смеси и поэтому процесс этерификации осуществлялся в гомогенной среде.

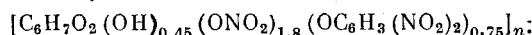
По окончании нитрации реакционную смесь выливали в стакан с 150 мл 50%-ной уксусной кислоты, охлажденной до 0°. Продукт ни-

трации отфильтровывали, осадок промывали 50%-ной уксусной кислотой, затем тщательно промывали дистиллированной водой до полного удаления следов кислоты, затем несколько раз промывали метиловым спиртом и сушили в вакуум-эксикаторе над P_2O_5 . Выход продукта 85—87% от теоретического.

Состав полученного смешанного эфира целлюлозы определяли по содержанию азота — общего (по Кильдалью) и нитратного (по Лунге).

Содержание азота:	общего	нитратного
Вычислено	12,37%	6,86%
Найдено	12,38%	6,89%

На основании результатов этого анализа рассчитан состав полученного продукта



Выводы

1. Разработан метод синтеза фениловых эфиров целлюлозы путем реакции обменного взаимодействия тозиловых эфиров целлюлозы с раствором фенолята натрия. Получен фениловый эфир целлюлозы с $\gamma = 75$. Показано, что в реакции фенилирования целлюлозы в первую очередь реагирует первичная спиртовая группа.

2. Получены смешанные фенилтозиловые эфиры целлюлозы более высокой степени замещения ($\gamma = 150—190$).

3. Исследована растворимость фениловых эфиров целлюлозы различной степени замещения, а также их устойчивость к различным воздействиям.

4. Путем нитрации фенилового эфира целлюлозы сравнительно низкой степени замещения получены смешанные эфиры целлюлозы с азотной кислотой и с динитрофенолом. Исследованы свойства этих эфиров целлюлозы.

Московский текстильный институт
Всесоюзный заочный энергетический институт

Поступила в редакцию
12 X 1959

ЛИТЕРАТУРА

- Герм. пат. 131980; 243649; Н. Földi, Ber. 53, 1839, 1920.
- В. Helferich, H. Koester, Ber., 57, 587, 1924; В. Helferich в сборнике *Advance in Carbohydrate Chemistry*, 3, 1948, New York, стр. 79—111.
- K. Hess, N. Lübitsch, Ann., 507, 62, 1933.

SYNTHESIS OF NEW CELLULOSE AND OTHER POLYSACCHARIDE DERIVATIVES.

V. SYNTHESIS OF CELLULOSE PHENOLATES AND INVESTIGATION OF THEIR PROPERTIES

Z. A. Rogovin, T. V. Vladimirova

S u m m a r y

A method has been developed for synthesis of cellulose phenolates by exchange interaction of cellulose tosylates with sodium phenolate solution. The cellulose phenolate obtained had a value of $\gamma = 75$. It was shown that the primary alcohol group was the first to participate in the reaction.

Mixed cellulose phenyltosylates of a higher degree of substitution ($\gamma = 150—190$) were obtained.

The solubility of cellulose phenolates of different degrees of substitution has been investigated, as well as their stability towards various factors.

By nitration of a relatively little substituted cellulose phenolate mixed cellulose esters with nitric acid and dinitrophenol have been obtained. The properties of these cellulose esters have been investigated.