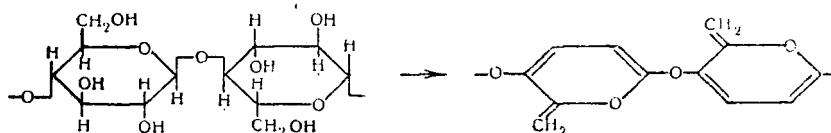


ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПО РЕАКЦИИ ЧУГАЕВА¹

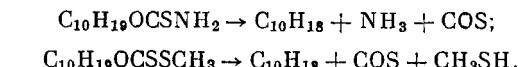
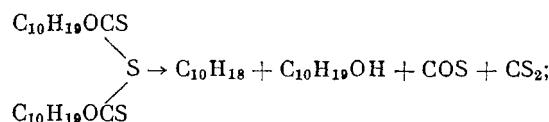
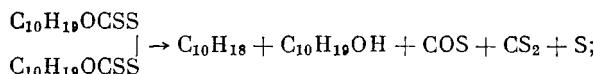
А. И. Поляков, В. А. Деревицкая, З. А. Роговин

Из непредельных соединений целлюлозы известен только так называемый целлюлозеен, содержащий двойную связь между пятым и шестым атомами углерода, полученный Каверзневой, Ивановым, Саловой [1] и позднее Лопатенок [2] дегидратацией через 6-йод-производное целлюлозы.

Синтез непредельных соединений целлюлозы расширяет возможности получения новых производных целлюлозы, а при полной дегидратации целлюлозы даст возможность перейти к новому классу ароматических полимеров с системой сопряженных двойных связей:



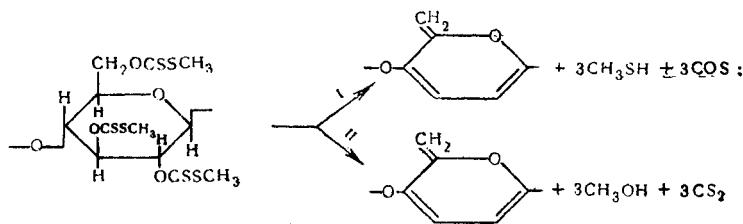
Новый путь дегидратации целлюлозы открывают реакции термического разложения некоторых производных целлюлозоксантогеновой кислоты по схемам, предложенным Чугаевым [3] (для случая разложения производных метилксантогеновой кислоты):



Результаты, полученные Чугаевым [3] и другими исследователями [4] при дегидратации различных спиртов, дают основания предположить возможность осуществления полной дегидратации целлюлозы через метилксантогенат целлюлозы с $\gamma = 300$.

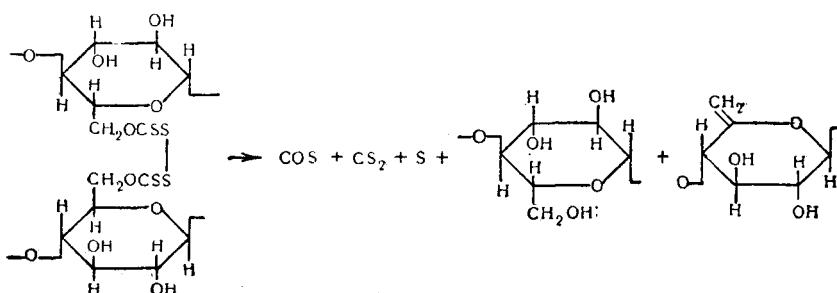
¹ 86-е сообщение из серии: Исследование строения и свойств целлюлозы и ее эфиров.

Эта реакция должна протекать по следующей схеме:



Возможна также, по-видимому, дегидратация через диксантогенид целлюлозы. Аналогичная реакция дегидратации через диксантогенид была осуществлена для терпенов Чугаевым.

Дегидратация через диксантогенид должна протекать по следующей схеме:



Нами проведены предварительные исследования возможности дегидратации целлюлозы через производные ксантогената целлюлозы — метилксантогенат и диксантогенид. Полученные результаты кратко изложены в данном сообщении.

Экспериментальная часть

Дегидратация целлюлозы разложением диксантогенида целлюлозы. Диксантогенид целлюлозы получали по методу Лизера [5]. В качестве четвертичного аммониевого основания использовали гидроокись триэтилбензиламмония. Содержание серы в полученном диксантогениде составляло 32% (серу определяли окислением продукта 3%-ным раствором Br_2 в 20%-ном растворе NaOH ; ион SO_4^{2-} высаживали раствором BaCl_2), что соответствует степени замещения ксантогената $\gamma = 130$.

Тщательно высущенный диксантогенид подвергали термическому разложению в среде тетралина. Газообразные продукты реакции удалялись в токе сухого азота.

Разложение начиналось уже при 125° и после нагрева в течение 6 час. при 180° продукт термического разложения содержал менее 2% S.

В дальнейших опытах дегидратацию проводили при 170° в течение 3 час. Полученный продукт исследовали на содержание серы и двойных связей. Кроме того, проводили полный анализ летучих продуктов.

Для улавливания летучих продуктов реакции применяли следующие растворы: спиртовой раствор KOH для улавливания COS и CS_2 [6]; анилин для связывания CS_2 [7]; раствор CuSO_4 для определения количества H_2S .

Обычно ставили два опыта параллельно; в одном из них определяли совместное количество COS и CS_2 , в другом — только количество COS (сероуглерод поглощали анилином).

В процессе реакции термического разложения, наряду с CS_2 и COS, наблюдалось выделение значительных количеств H_2S . Было найдено,

что элементарная сера в условиях реакции сначала переходит в раствор, а затем реагирует с тетралином с выделением H_2S .

Определение количеств, выделяющихся в ходе реакции термического разложения COS и CS_2 , показывает, что одному молю выделившейся сероокиси соответствует один моль сероуглерода.

Количество H_2S колебалось в значительных пределах и составляло 60—80% от теоретического, если считать, что одному атому, который выделяется в ходе реакции термического разложения по схеме, предложенной Чугаевым, соответствует выделение одной молекулы H_2S .

Таблица 1

Анализ продуктов термического разложения диксантогенида целлюлозы

№ по пор.	Содержание S				
	в исходном диксантогениде, %	в H_2S , % от общего со- держания S	в COS и CS_2 , % от общего содержания S	в COS, % от общего содер- жания S	в конечном продукте, %
1	32	13,4	53,8	—	15,2
		14,7	—	16,2	15,3
2	32	12,8	61	—	11,8
		11,9	—	18,8	12,0
3	32	8,8	47,2	—	15,8
		10,0	—	15,9	16,1

Число непредельных связей в продукте термического разложения определяли бромированием продукта по Кауфману [8]. Расход брома на побочные реакции, определяемый путем оттитровывания выделяющейся HBr раствором 0,1 N NaOH, был значителен (не исключена возможность образования бромсульфидов, которые разлагаются H_2O с выделением HBr). По расходу брома, за вычетом брома, пошедшего на побочные реакции с образованием HBr , было рассчитано йодное число, которое равнялось 70, что соответствует степени дегидратации (число дегидратированных гидроксильных групп на 100 глюкозных остатков), равной 25 (при теоретически возможной степени дегидратации, равной 65, в случае полного термического разложения).

Таблица 2

Анализ летучих продуктов разложения метилксантогената целлюлозы

№ по пор.	Выход (в % от теоретического)		
	CH_3SH	COS и CS_2	COS
1	80	98	—
	78	—	76
2	73	93	—
	71	—	72
3	83	102	—
	85	—	84

Полученный продукт омыляли щелочью [9] с последующим определением содержания тиокарбоновых групп. Анализ показал, что в продукте разложения оставшаяся сера находится в виде диксантогенидных групп. При омылении полученного ксантогената целлюлозы 5%-ным раствором H_2SO_4 наблюдалось значительное снижение числа двойных связей в продукте, что можно, по-видимому,

объяснить гидролизом глюкозидной связи, расположенной рядом с двойной связью, и последующей перегруппировкой.

Дегидратация целлюлозы разложением метилксантогената целлюлозы. Для реакции термического разложения использовали метилксантогенат со степенью этерификации $\gamma = 30$ (% CH_3 групп 1,5; %S — 13).

Полное разложение заканчивалось при 170° в среде тетралина в течение 3 час. Продукт разложения не содержал серы.

Летучие продукты разложения улавливали следующими поглотительными растворами: метилмеркаптан — раствором йода в ледяной

уксусной кислоте; сероуглерод — анилином; COS и CS₂ — водно-спиртовым раствором KOH.

Результаты анализа летучих продуктов разложения даны в табл. 2.

Результаты, приведенные в табл. 2, показывают, что реакция дегидратации протекает по двум схемам:

1) дегидратация с образованием CH₃SH и COS (по схеме I);

2) дегидратация с образованием CH₃OH и CS₂ (по схеме II).

Определение содержания двойных связей показало, что при исходной степени этерификации метилксантогената $\gamma = 30$ степень дегидратации равна 30 (йодное число равно 60). Таким образом, дегидратация метилксантогената целлюлозы протекает количественно (реакция циклизации с участием свободных гидроксильных групп в данном случае не происходит).

Выводы

Проведены предварительные исследования реакции термического разложения диксантогенида и метилксантогената целлюлозы в инертной среде при температуре 160—180°.

Показано, что реакция термического распада этих производных целлюлозы протекает в соответствии со схемой Л. А. Чугаева.

Московский текстильный
институт

Поступила в редакцию
27 XI 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Д. Каверзнева, В. И. Иванов, А. С. Салова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1949, 369.
2. А. А. Лопатенок, Диссертация. Ленинградский технологический институт, 1953.
3. Л. А. Чугаев, Исследования в области терпеноидов и камфоры. Диссертация, 1903; Л. А. Чугаев, Избранные труды, т. II, Изд. АН СССР, 1955.
4. Д. Бартон, J. Chem. Soc., 1949, 2174; А. Ф. Костерная, Ж. общ. химии, 7, 1366, 1937; В. Хюкель, Liebig's Ann., 547, 191, 1940.
5. Т. Лизер, Liebig's Ann., 522, 56, 1936.
6. Л. Денис, М. Никольс, Газовый анализ, Госхимиздат, 1934, стр. 196; А. П. Лидов, Анализ газов, Научн. химико-техн. изд-во, 1928, стр. 73.
7. V. Philipp, Faserforschung u. Textiltechnik, 3, 91, 1957.
8. Г. Кауфман, Исследования в области химии жиров, Пищепромиздат, 1937, стр. 19.
9. С. Н. Данилов, О. П. Козьмина, Ж. прикл. химии, 19, 1059, 1946.

INVESTIGATION INTO THE POSSIBILITY OF PREPARING UNSATURATED COMPOUNDS OF CELLULOSE BY THE CHUGAEV REACTION

A. I. Polyakov, V. A. Derevitskaya, Z. A. Rogovin

Summary

Preliminary studies have been made to ascertain the possibility of obtaining unsaturated cellulose compounds by the thermal degradation of the cellulose-xanthogenic acid derivatives, the dixanthogenide and methylxanthogenate.

It has been shown that the degradation of the derivatives proceeds according to the mechanism proposed by Chugaev.