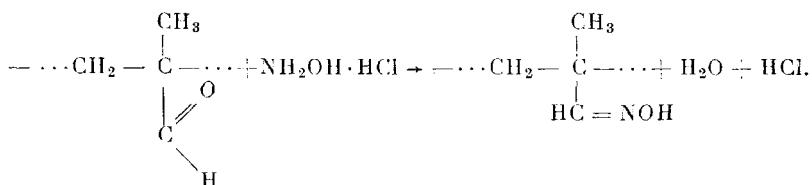


# СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ДРУГИХ ПОЛИСАХАРИДОВ

## **VIII. СИНТЕЗ ДИОКСИМОВ ДИАЛЬДЕГИДЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИХ ПОСЛЕДУЮЩЕГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ**

*Ю. С. Козлова, З. А. Роговин*<sup>1</sup>

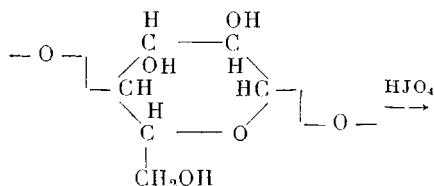
Одним из направлений при разработке общей проблемы модификации свойств целлюлозных материалов, обладающих новыми технически ценными свойствами, является изучение превращений препаратов модифицированной целлюлозы, в макромолекуле которой наряду с гидроксильными группами содержится большее или меньшее количество альдегидных групп (так называемая диальдегидцеллюлоза [1]). Систематическое исследование полимераналогичных превращений для полимеров, содержащих альдегидные группы в цепи, было проведено Керном и Шульцем на примере полимеров акролеина [2, 3]. Указанными исследователями были синтезированы полимерные оксими, гидразоны и другие продукты превращений полиальдегидов. Так, например, при взаимодействии полиметакро-леина с солянокислым гидроксилиамином был получен соответствующий оксим [2] по схеме



Марвелем с сотрудниками синтезирован в аналогичных условиях оксим полиметильтицилкетона [4].

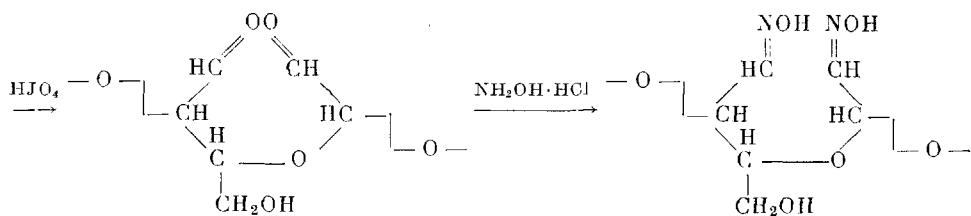
Принципиально аналогичные превращения могут быть осуществлены и на препаратах диальгидцеллюлозы<sup>2</sup>.

Существенный интерес представляет синтез диоксимов диальдегид-целлюлозы по схеме



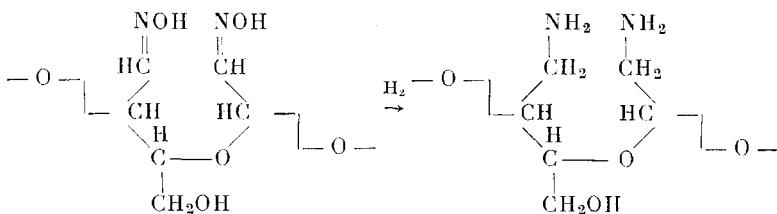
<sup>1</sup> 89-е сообщение из серии «Исследование строения и свойств целлюлозы и ее производных».

<sup>2</sup> Необходимо отметить, что макромолекула диальдегидцеллюлозы несколько отличается от макромолекулы целлюлозы, поскольку при окислении целлюлозы йодной кислотой происходит разрыв пиранового цикла в элементарном звене макромолекулы.



и последующее использование этих производных целлюлозы для дальнейших превращений, в частности, для получения диаминов. Как известно, при восстановлении полимерных оксимов в определенных условиях могут быть получены амины. Так, например, Керн и Шульц при восстановлении оксимов полиакролеина гидридом натрия в щелочной среде получили полиаллиламин, в котором восстановлено 40,5% общего количества оксимидных групп.

Можно было ожидать, что при восстановлении диоксима диальдегидцеллюлозы могут быть получены диамины целлюлозы, содержащие в элементарном звене макромолекулы целлюлозы аминогруппы в положении 2 и 3. Эта реакция должна протекать по схеме



Нами исследовались условия синтеза диоксимов целлюлозы и возможность последующего восстановления этих соединений в диаминоцеллюлозу. Предварительные результаты, полученные при исследовании этого вопроса, излагаются в данном сообщении.

**Синтез диоксимов диальдегидцеллюлозы.** Диальдегидцеллюлозу, являющуюся исходным продуктом для последующего синтеза диоксими целлюлозы, получали окислением целлюлозы 0,05 н. раствором йодной кислоты, полученной растворением пер碘ата натрия в разбавленной уксусной кислоте; pH раствора = 4,0. Окисление хлопковой целлюлозы проводили при комнатной температуре в течение различного времени в зависимости от требуемой степени окисления. Для дальнейших превращений нами использовались препараты диальдегидцеллюлозы, содержащие от 8 до 14,1% альдегидных групп ( $\gamma = 44 \div 78$ ).

Диоксими диальдегидцеллюлозы получали путем обработки навески воздушно-сухой диальдегидцеллюлозы водным раствором свежеперекристаллизованного солянокислого гидроксиламина, содержащего от 43 до 86 г/л; pH раствора = 5. Обработку проводили при 18—25° в течение различного времени в зависимости от содержания альдегидных групп в препарате диальдегидцеллюлозы. Модуль ванны — 100. Полученный диоксим целлюлозы промывали водой, затем метанолом и сушили в вакуум-эксикаторе над  $P_2O_5$ . Как показали проведенные опыты, процесс оксимирования протекает достаточно быстро. При обработке диальдегидцеллюлозы 8—9%-ным раствором солянокислого гидроксиламина в течение 2—3 час. при 25° происходит практически полное оксимирование всех альдегидных групп в макромолекуле диальдегидцеллюлозы. В результате указанной обработки были получены препараты диоксими диальдегидцеллюлозы со значением  $\gamma = 50 \div 70$ .

Диоксими диальдегидцеллюлозы мало устойчивы к действию различных реагентов. Так, например, при действии разбавленных растворов

NaOH при комнатной, а особенно при повышенной, температуре в течение непродолжительного времени происходит, как это видно из данных, приведенных в табл. 1, отщепление значительного числа оксимидных групп. Частичное отщепление оксимидных групп имеет место и при непродолжительном кипячении в воде.

Таблица 1

**Устойчивость диоксимов диальдегидцеллюлозы к действию воды и разбавленных растворов щелочи**

Реагент, применяемый для обработки	Условия обработки		Содержание азота в диоксими, %		$\gamma$ -диоксима диальдегидцеллюлозы		Уменьшение содержания оксимидных групп, %
	температура, °C	время, часы	до обработки	после обработки	до обработки	после обработки	
Вода	400	1	2,9	2,2	34,4	26,0	24,1
	100	1	3,45	1,98	41,3	23,6	42,6
0,1 %-ный раствор Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	100	1	2,9	0,64	34,4	7,4	78
	100	1	3,45	0,58	41,3	6,8	83
		2	4,26	3,61	51,4	43	15,2
0,1 %-ный раствор NaOH	20	2	4,53	2,11	54,7	25	53,4

Учитывая данные, приведенные в табл. 1, можно сделать вывод, что непосредственное использование диоксимов диальдегидцеллюлозы для различных технических целей нецелесообразно.

Предварительные результаты исследования возможности восстановления диоксимов диальдегидцеллюлозы до диаминов целлюлозы. Для восстановления диоксимов диальдегидцеллюлозы нами использовался обычный метод восстановления при помощи амальгамы натрия, а также более мягкие методы, используемые для восстановления различных органических соединений, в том числе и оксимов — обработка раствором алюмогидрида лития в органическом растворителе или водным раствором борогидрида натрия. Специфической особенностью процесса восстановления диоксимов диальдегидцеллюлозы является необходимость проведения этой реакции в гетерогенной среде для препарата высокомолекулярного соединения, содержащего наряду с оксимидными группами также и значительное количество других функциональных групп (первичные и вторичные спиртовые группы, альдегидные группы). По-видимому, это обстоятельство и объясняет тот факт, что, используя различные методы восстановления, нам не удалось пока в значительной степени восстановить оксимидные группы до аминных и тем самым получить препараты диаминогидролиза сравнительно высокой степени замещения.

а) Восстановление диоксимов диальдегидцеллюлозы амальгамой натрия. Для обработки применяли свежеприготовленную амальгаму натрия, содержание натрия в которой составляло 1,5—2,5 %. Восстановление проводили при непрерывном перемешивании при 50—55° в течение 0,5—5 час. В продукте восстановления общее содержание азота определяли по методу Кельдаля, а аминного азота — путем взаимодействия с 0,01 н. раствором HCl или по модифицированному для нерастворимых препаратов методу Ван-Слайка.

Результаты, полученные при использовании этого метода, приведены в табл. 2.

Как видно из приведенных данных, максимальное количество аминных групп в продуктах восстановления, проведенного в указанных условиях, соответствовало значению  $\gamma = 12,8$ . Следовательно, в этих условиях вос-

Таблица 2

## Восстановление диоксимов диальдегидцеллюлозы действием амальгамы натрия

Состав диоксима (значение $\gamma$ )	Условия обработки			Количество аминного азота в продукте восстановления, %	Количество амино-групп в продукте восстановления ( $\gamma$ по аминогруппам)
	Количество амальгамы Na (г на 1 г диоксима)	температура, °C	время, часы		
51,4	120	19	0,5	0,81	9,3
55,9	120	50	1,0	0,60	6,8
55,9	120	50	1,5	1,12	12,8
49,5	250	50	2,0	1,02	11,7
49,5	250	50	5,0	0,73	8,3

становливалось максимум 25% от общего количества оксимидных групп. Однако даже при таком сравнительно низком содержании аминных групп этот препарат интенсивно окрашивался кислотным красителем (кислотный синий 2к), который совершенно не окрашивает исходную целлюлозу и диоксим диальдегидцеллюлозы.

б) Восстановление диоксимов действием алюмогидрида лития. Для восстановления использовали препараты диоксимида диальдегидцеллюлозы с  $\gamma = 55\text{--}70$ . Применили раствор свежеприготовленного алюмогидрида лития в эфире или в смеси эфира и тетрагидрофурана. Обработку проводили при  $20^\circ$  и при повышенных температурах ( $35\text{--}60^\circ$ ); время обработки равнялось  $15\text{--}20$  час. при повышенных температурах и  $40\text{--}140$  час. при  $20^\circ$ . Максимальное количество амино-групп в продуктах частичного восстановления диоксимида диальдегидцеллюлозы соответствовало значению  $\gamma = 10$ . Такая низкая степень восстановления объясняется, по-видимому, трудностью диффузии эфирного раствора восстановителя в целлюлозное волокно. Предполагалось, что это затруднение будет устранено при применении в качестве восстановителя водного раствора борогидрида натрия.

в) Восстановление диоксимов действием борогидрида натрия. Согласно литературным данным борогидрид натрия является менее универсальным и менее эффективным восстановителем, чем алюмогидрид лития. Принципиальная возможность использования этого восстановителя для восстановления диоксимов диальдегидцеллюлозы до настоящего времени не выяснена. Так, например, в очень подробном обзоре, сделанном Гейлордом [5] по использованию борогидрида натрия в качестве восстановителя, нет указаний о возможности его применения даже для восстановления низкомолекулярных оксимов.

Для выяснения возможности восстановления диоксимида диальдегидцеллюлозы нами применялся 10%-ный водный раствор борогидрида натрия с  $\text{pH}=8,0\text{--}9,5$  при  $20\text{--}25^\circ$ . Проведение обработок при более высоком значении  $\text{pH}$ , при котором раствор борогидрида натрия более устойчив ( $\text{pH}=11\text{--}12,0$ ), не представляется возможным, так как в такой среде происходит сравнительно быстрое разложение диоксимида. Восстановление проводили в течение  $24\text{--}72$  час. при большом избытке борогидрида натрия (40-кратное от теоретически необходимого). Максимальное значение  $\gamma$  для полученного в этих условиях продукта восстановления — диаминцеллюлозы составляло 18. Следовательно, в этих условиях также восстанавливается около 25% от общего количества оксимидных групп.

Для выяснения условий, обеспечивающих более высокую степень восстановления диоксимов диальдегидцеллюлозы при действии водного раствора борогидрида натрия (наиболее приемлемого типа восстановителя), необходимо проведение дополнительных исследований.

## Выводы

1. Синтезирован новый тип производных модифицированной целлюлозы — диоксимы диальдегидцеллюлозы и исследована устойчивость этих соединений к действию различных реагентов.

2. Проведено предварительное исследование возможности получения диаминов целлюлозы путем восстановления диоксимов диальдегидцеллюлозы различными реагентами (амальгама натрия, растворы алюмогидрида лития и борогидрида натрия).

В результате указанных обработок удалось восстановить до 25% от общего количества оксимидных групп в препарате диоксина диальдегидцеллюлозы. Максимальное содержание аминных групп в продукте восстановления соответствует значению  $\gamma = 15-18$ .

Московский текстильный  
институт

Поступила в редакцию  
30 I 1960

## ЛИТЕРАТУРА

1. З. А. Роговин, Н. Н. Шорыгина, Химия целлюлозы и ее спутников, ГХТИ, 1953, стр. 294.
2. W. Kern, R. C. Schulz, Angewandte Chemie, 69, 153, 1957.
3. R. C. Schulz, Kunststoffe, 47, 303, 1957.
4. C. S. Marvel, C. L. Levesque, J. Amer. Chem. Soc., 60, 280, 1938.
5. O. Gaylord, Reduction with complex metall-hydrides, 1956, стр. 100.

## SYNTHESIS OF NEW CELLULOSE AND OTHER POLYSACCHARIDE DERIVATIVES. VIII. SYNTHESIS OF CELLULOSE DIALDEHYDE DIOXIMES AND A STUDY OF THE POSSIBILITY OF THEIR SUBSEQUENT REDUCTION

*Yu. S. Kozlova, Z. A. Rogovin*

### S u m m a r y

A new type of cellulose derivatives, cellulose dialdehyde dioxime, has been synthesized and the stability of these compounds towards various agents has been investigated.

The possibility of synthesizing cellulose diamines by reduction of the dioximes has been tentatively explored using a number of different reducing agents (sodium amalgam, lithium alumohydride and sodium borohydride). By such treatment up to 25% of the total oximide groups could be reduced. The maximum amino group content in the reduced product corresponded to a value of  $\gamma=15-18$ .