

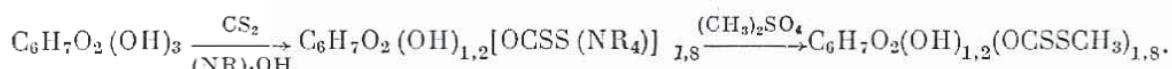
ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПО РЕАКЦИИ
ЧУГАЕВА. II *

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

Как сообщалось нами ранее [1], метилксантогенат целлюлозы низкой степени замещения (0,3) полностью разлагается при нагревании до 180° в инертной среде по схеме Чугаева с образованием непредельных производных целлюлозы. Вилландом и Паксу [2] в последнее время описано разложение метил-*α-D*-глюкопиранозид-6-(S-бензил)-ксантогената при 190° в высоком вакууме. Выход бензилмеркаптана был при этом почти теоретический.

В данной работе показана возможность получения непредельных производных целлюлозы термическим разложением метилксантогената целлюлозы высокой степени замещения (1,7—1,9). Попытка получения метилксантогената целлюлозы со степенью замещения, близкой к 3, пока не увенчалась успехом.

Синтез высокозамещенного производного метилксантогената целлюлозы осуществляли по схеме:



Ксантогенат целлюлозы с высокой степенью замещения получали ксантогенированием целлюлозы в гомогенной среде. С этой целью 0,1 г вискозного шелка растворяли в 10 мл 3,5 н. раствора гидроокиси триэтилбензиламмония и обрабатывали CS₂ в условиях, предложенных Лизером [3]; количество CS₂ — 2500 % от веса целлюлозы, температура 0°, время 2 часа. В полученный раствор ксантогената целлюлозы, разбавленный в 2,5 раза ацетоном (или пиридином), добавляли избыток диметилсульфата — 2 мл при охлаждении (0—1°) и перемешивали. Продолжительность реакции метилирования 0,5 часа. Затем метилксантогенат высаживали из раствора в избыток 5%-ной H₂SO₄. Выделяющийся из раствора метилксантогенат тщательно промывали водой, метанолом и эфиром. Содержание серы в продукте составляет 34—36 %, что соответствует степени замещения 1,7—1,9.

Метилксантогенат целлюлозы столь высокой степени замещения получен впервые. Этот продукт в отличие от метилксантогената целлюлозы со степенью замещения 1,5, полученного ранее Александру и Роговиным [4], набухает и частично растворяется в ацетоне и пиридине.

Термическое разложение полученного метилксантогената целлюлозы проводили в описанных ранее условиях: при 180—200°, продолжительности 8—10 час. в токе сухого азота. Качественный контроль за полнотой

* 113-е сообщение из серии «Исследование строения и свойств целлюлозы и ее производных».

реакции разложения осуществляли определением в газообразных продуктах реакции метилмеркаптана, образующего нерастворимый меркаптид меди при пропускании его в струе азота через водный раствор CuSO_4 . По окончании реакции разложения получали сухой черный продукт (по внешнему виду напоминающий антрацит) и небольшое количество смолистых веществ. Растворитель для полученного непредельного производного целлюлозы пока не найден.

С целью установления строения полученного непредельного производного целлюлозы определяли его элементарный состав, количество двойных связей и свободных гидроксильных групп.

Найдено, %: С 54,85; 54,93; Н 5,00 5,01; S 0,0.
 $\text{C}_6\text{H}_{5,3}\text{O}_2(\text{OH})_{1,3}$. Вычислено, %: С 54,80; Н 5,02.

Количество двойных связей определяли по методу Мак-Иллинея [5] с тем отличием, что время обработки, вследствие нерастворимости продукта, было увеличено до 10 суток. Бромное число: получено 105—115, вычислено 255.

Количество свободных гидроксильных групп определяли методом ацетилирования уксусным ангидридом в пиридине [6]. Продукт ацетилирования выделяли высаживанием из ацетилирующей смеси водой. Осажденный продукт тщательно промывали водой, метанолом и сушили до постоянного веса.

Ацетильное число: найдено 38,9%; $\text{C}_6\text{H}_{5,2}\text{O}_2(\text{OCOCN}_3)_{1,2}$. Вычислено 39,2%.

Проводили также количественное определение метилмеркаптана, выделяющегося при разложении метилксантогената целлюлозы. Количество меркаптана определяли по методу Куна [7], основанному на быстро протекающей реакции меркаптана с раствором йода в ледяной уксусной кислоте в строго стехиометрических соотношениях.

На взаимодействие с метилмеркаптаном, выделяющимся при термическом разложении 0,0500 г метилксантогената целлюлозы со степенью замещения 1,8,шло 5,44 мл 0,05 н. раствора йода.

Теоретически на выделяющийся метилмеркаптан (если принять, что реакция разложения протекает по схеме Чугаева) должно расходоваться 5,51 мл 0,05 н. раствора йода. Следовательно, экспериментально определяется 98% меркаптана от теоретически ожидаемого.

Приведенные выше данные о составе полученных пенасыщенных производных целлюлозы и, в частности, полное отсутствие в них серы, а также определение количества выделяющегося в процессе термического разложения меркаптана, дают возможность сделать вывод о том, что реакция термического разложения высокозамещенного метилксантогената целлюлозы протекает по схеме Чугаева.

Изучение свойств непредельных производных целлюлозы, в которых дегидратировано свыше 60% от общего числа гидроксильных групп, производится нами в настоящее время. Полученные результаты будут сообщены дополнительно.

Выводы

Исследовалась реакция термического разложения высокозамещенного метилксантогената целлюлозы в инертной среде и определен состав образующихся непредельных производных целлюлозы.

Показано, что реакция термического распада метилксантогената целлюлозы высокой степени замещения (1,7—1,9) в инертной среде протекает в соответствии со схемой Чугаева.

Московский текстильный
институт

Поступила в редакцию
20 VII 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Поляков, В. А. Деревицкая, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., 2, 386, 1960.
 2. J. Willard, E. Pascu, J. Amer. Chem. Soc., 82, 4347, 1960.
 3. T. Lieser, Liebigs Ann. Chem., 522, 56, 1936.
 4. Л. Александру, Диссертация, Московский текстильный институт, 1952.
 5. И. Н. Лосев, О. Я. Федотова, Практикум по химии высокополимерных соединений, Госхимиздат, 1959, стр. 72.
 6. D. L. Vincent, A. K. Sanyal, E. L. Falconer, C. B. Purves, Canad. J. Chem., 35, 1164, 1957.
 7. R. Kuhn, Ber., 72, 407, 1939.
-

INVESTIGATION OF THE POSSIBILITY OF PREPARING UNSATURATED CELLULOSE DERIVATIVES BY THE CHUGAEV REACTION

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

Summary

The thermal decomposition in an inert medium at 180—200° of cellulose methyl xanthate with degree of substitution equal to 1.7—1.9 has been investigated. It has been shown that highly substituted methyl xanthate breaks down thermally in conformity with Chugaev's scheme, yielding unsaturated cellulose derivatives.
