

СИНТЕЗ СТЕРЕОИЗОМЕРНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Уважаемый редактор!

Имеются сообщения о возможности синтеза смешанных стереоизомерных полисахаридов на основе амилозы [1] и декстранов [2] основанных на изменении пространственного расположения атомов (или атомных групп) в элементарном звене макромолекулы полисахарида. Характерной особенностью этих реакций является промежуточное образование α -окисных циклов (при щелочном омылении эфиров полисахаридов с титанолсульфоновой и серной кислотами), при раскрытии которых образуются элементарные звенья исходного строения или другой пространственной конфигурации в результате инверсии у обоих атомов углерода.

Нами показана возможность получения стереоизомерного смешанного полисахарида на основе целлюлозы путем замещения вторичной тозильной группы в элементарном звене макромолекулы целлюлозы на ацильную группу с валльденовским обращением только у атома, связанного с тозильной группой.

Реакция нуклеофильного замещения сульфонилоксигруппы на остатки уксусной и олеиновой кислот осуществлялась в растворе диметилформамида при 145° в течение 3 час. при взаимодействии дитозилового эфира целлюлозы ($S = 13,36\%$, $Cl = 0,54\%$) с ацетатом и олеатом натрия. Для дальнейшего исследования в получаемых смешанных эфирах ацетил- и олеилтозилцеллюлозе непрореагировавшие тозильные группы замещались на остаток пирролидина по методике Хескинса [3]. Полученные ацетаты и олеаты *N*-пирролидин-дезоксиполисахарида гидролизовались, а после выделения смеси сахаров их состав был исследован методом бумажной хроматографии. В обоих случаях в качестве основных продуктов найдены 3-дезокси-3-*N*-пирролидин-*D*-аллоза [3] и маниоза.

Эти результаты позволяют сделать вывод о том, что реакция нуклеофильного замещения вторичной тозильной группы дитозилового эфира целлюлозы на ацильную группу сопровождается валльденовским обращением, что открывает новые пути синтеза стереоизомерных смешанных полисахаридов.

Поступило в редакцию
10 I 1963

Z. A. Rogovin, A. I. Polyakov

ЛИТЕРАТУРА

1. B. I. Bines, Z. H. Gunia, W. I. Whelan, Chem. and Ind., 1960, 1358.
2. C. R. Ricketts, J. Chem. Soc., 1956, 3752; W. G. Overend, C. R. Ricketts, Chem. and Ind., 1957, 632.
3. J. F. Haskins, S. G. Sunderwirth, J. Amer Chem. Soc., 79, 1492, 1957.

SYNTHESIS OF STEREOISOMERIC CELLULOSE DERIVATIVES

Z. A. Rogovin, A. I. Polyakov

S u m m a r y

A new method has been proposed for the synthesis of mixed stereoisomeric polysaccharides, based on substitution of a secondary tosyl group in the cellulose molecule by an acyl residue, accompanied by Walden inversion. Reaction between ditosylcellulose and $RCOONa$ ($R=CH_3$ and $C_{17}H_{35}-$) was carried out in dimethylformamide at 145.