

УДК 541.64 + 661.728.89

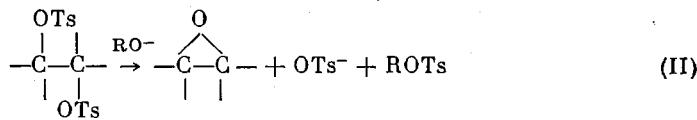
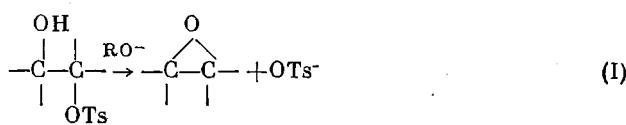
СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, СОДЕРЖАЩИХ
2,3-АНГИДРОЦИКЛЫ **Г. Н. Смирнова, А. И. Поляков, З. А. Роговин*

Реакции нуклеофильного замещения широко используются при синтезе различных производных дезоксицеллюз. В некоторых случаях реакции замещения вторичной тозильной группы, по-видимому, могут протекать по внутримолекулярному механизму через промежуточное образование 2,3-ангидроцикла.

Введение и последующее раскрытие 2,3-ангидроцикла в элементарном звене макромолекулы целлюлозы дает принципиальную возможность осуществлять, как показано для низкомолекулярных соединений, синтез производных стереоизомерного целлюлозе полисахарида, содержащего альтро- и глюкопиранозные звенья. Поэтому изучение возможности и условий образования 2,3-ангидроцикла при замещении вторичной тозильной группы, а также исследование свойств производных целлюлозы, содержащих 2,3-ангидроциклы, представляет значительный научный интерес.

В литературе описаны методы синтеза и свойства препаратов 3,6-ангидроцеллюзы [1—3], а на возможность образования производных 2,3-ангидроцеллюзы указывалось только как на одно из возможных направлений реакции.

Для образования ангидроциклов в химии углеводов [4] наиболее широко используются реакции внутримолекулярного нуклеофильного замещения, протекающие при омылении тозиловых эфиров сахаров. Реакция образования α -окисных циклов принципиально может протекать по двум схемам [5]:



При синтезе 2,3-ангидропроизводных целлюлозы мы исследовали возможность получения этих производных щелочным омылением тозиловых эфиров целлюлозы, у которых тозильная группа находится у $C_{(2)}$ или $C_{(3)}$. Для устранения возможности образования 3,6-ангидропроизводных целлюлозы первичные гидроксильные группы блокировались тритиевыми группами.

Следовательно, исходным продуктом для синтеза 2,3-ангидроцеллюлозы был тритильтозиловый эфир целлюлозы (ТТЭЦ).

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

Синтез ТТЭЦ осуществлялся тозилированием в среде пиридина тритилового эфира целлюлозы со степенью замещения 1,06—1,14 ($\text{TrOH} = 66,7 - 67,7\%$). Тозилирование тритилового эфира целлюлозы проводили при 20 и 40° и соотношении реагентов: 10 молей *n*-толуолсульфохлорида и 40 молей пиридина на элементарное звено макромолекулы целлюлозы. Полученные данные приведены в табл. 1.

Таблица 1

Условия тозилирования и состав полученных тритилтозиловых эфиров целлюлозы

Образец №	Условия реакции		Содержание серы, %	Состав продуктов реакции
	температура, °C	время, сутки		
1	20	1	3,31	$\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_{1,38}(\text{OTr})_{1,1}(\text{OTs})_{0,51}$
2	20	3	4,34	$\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_{1,18}(\text{OTr})_{1,1}(\text{OTs})_{0,76}$
3	20	5	4,61	$\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_{1,11}(\text{OTr})_{1,1}(\text{OTs})_{0,79}$
4	20	8	4,99	$\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_{1,01}(\text{OTr})_{1,1}(\text{OTs})_{0,88}$
5*	20	10	5,36	$\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_{0,92}(\text{OTr})_{1,1}(\text{OTs})_{0,92}$
6	40	1	3,71	$\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_{1,24}(\text{OTr})_{1,1}(\text{OTs})_{0,42}$
7	40	3	4,85	$\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_{1,07}(\text{OTr})_{1,1}(\text{OTs})_{0,43}$
8	40	6	5,05	$\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_{1,0}(\text{OTr})_{1,1}(\text{OTs})_{0,4}$
9	40	8	5,05	$\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_{1,0}(\text{OTr})_{1,1}(\text{OTs})_{0,4}$
10*	40	10	5,26	$\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_{0,92}(\text{OTr})_{1,1}(\text{OTs})_{0,42}$

* Образцы 5 и 10 содержат 0,38 и 0,42% азота соответственно и следы хлора.
Состав исходного тритилового эфира целлюлозы $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_{1,9}(\text{OTr})_{1,1}$.

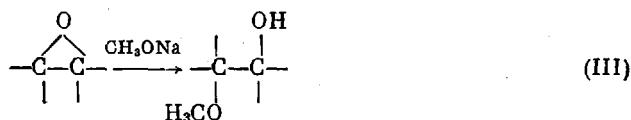
Из приведенных в табл. 1 данных видно, что при тозилировании тритилового эфира целлюлозы после достижения степени замещения по OTs-группам, равной 0,8—1,0, скорость реакции резко уменьшается.

Так как в процессе тозилирования выделяется хлористый водород, который может отщеплять тритиловые группы, в ТТЭЦ максимальной степени замещения определяли содержание трифенилкарбинола. Для ТТЭЦ $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_{0,92}(\text{OTr})_{1,10}(\text{OTs})_{0,98}$, полученного при 20°, содержание трифенилкарбинола найдено равным 50,62%; вычислено 50,92%, а для ТТЭЦ $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_{0,98}(\text{OTr})_{1,10}(\text{OTs})_{0,92}$, полученного этерификацией при 40°, найдено 50%, вычислено 50,14%. Полученные результаты показывают, что отщепление тритиловых групп не имеет места при последующем тозилировании как при 20, так и при 40°.

С целью синтеза 2,3-ангидропроизводных целлюлозы ТТЭЦ обрабатывали пиперидином и пиридином при 20° в течение 40 суток. Было найдено, что содержание серы в эфире целлюлозы после этой обработки уменьшается незначительно (с 4,93% в исходном продукте до 4,5%), а содержание связанного азота возрастает с 0,16 до 0,5%. Этот факт объясняется, по-видимому, протеканием в незначительной степени побочной реакции замещения тозильной группы на пиридиневые и пиперидиновые остатки [6].

При нагревании ТТЭЦ в среде пиридина при 115° в течение 10 час. содержание серы понижается не более чем на 0,5%. Следовательно, ТТЭЦ достаточно устойчив к действию органических оснований и таким путем осуществить синтез 2,3-ангидроциклов не представляется возможным. Поэтому для омыления ТТЭЦ применяли растворы едкого кали и метилата натрия в абсолютном метаноле. Реакция протекает в гетерогенной среде. Полученные продукты анализировали на содержание серы и метоксильных групп. Содержание метоксильных групп характеризует количество образовавшихся 2,3-ангидроциклов и раскрывшихся при омылении

тозиловых групп по следующей схеме:



Расчет состава продуктов реакции проводили на основании данных анализа о содержании серы и метоксильных групп. Полученные результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2

Условия проведения реакции омыления тритилтозилового эфира целлюлозы и состав производных 2,3-ангидроцеллюлозы

Образец №	Омыляющий реагент	Время реакции, часы	Анализ продуктов реакции, %		Строение продуктов реакции. Степени замещения*			
			S	ОСН ₃	ангидроциклы	ОН	ОСН ₃	OTs
1	0,2 н. раствор мелилата натрия в метаноле	3	3,6	—	—	—	—	—
2		5	2,68	0,31	0,49	0,46	0,05	0,41
3		30	2,17	—	—	—	—	—
4		60	1,65	0,72	0,61	0,34	0,11	0,23
5	0,7 н. раствор мелилата натрия в метаноле	5	2,12	0,60	0,54	0,41	0,09	0,39
6		10	1,90	0,72	0,58	0,38	0,11	0,27
7		15	1,96	0,94	0,53	0,43	0,14	0,28
8		40	1,76	1,21	0,52	0,43	0,18	0,25
9		60	0,39	1,51	0,68	0,27	0,21	0,06
10	1,0 н. раствор едкого кали в метаноле	5	2,22	1,01	0,47	0,48	0,15	0,33
11		10	1,75	0,98	0,57	0,38	0,14	0,24
12		15	1,49	1,19	0,55	0,40	0,17	0,23
13		40	0,95	1,17	0,65	0,30	0,17	0,13
14		60	Отсутствует	1,48	0,75	0,20	0,20	—

* Степень замещения по тритиловым группам всех продуктов реакции 1:1. Исходный ТТЭЦ для образцов 1—4 имел состав: C₆H₅O₂(OH)_{0,02}(OTr)_{1,1}(OTs)_{0,92}, S — 5,36%, а для образцов 5—14: C₆H₅O₂(OH)_{0,08}(OTr)_{1,1}(OTs)_{0,92}, S — 5,85%. Модуль 1 : 50.

Как видно из данных, приведенных в табл. 2, практически полное отщепление тозильных групп происходит при обработке ТТЭЦ 1 н. раствором KOH и 0,7 н. раствором мелилата натрия в метаноле в течение 60 час. при температуре кипения. Число раскрывшихся в этом случае 2,3-ангидроциклов, рассчитанное на основании определения содержания метоксильных групп, составляет 21% от теоретически возможного.

Так как в реакции образования ангидроциклов могут принимать участие тозильные группы, находящиеся у C₍₂₎ или C₍₃₎, можно ожидать образования ангидроциклов с алло- и манноконфигурацией. Из литературных данных [7] известно, что раскрытие этих циклов метилатом натрия происходит в различных условиях, а именно в 4,6-бензилиден-2,3-ангидро-*α*-метилаллозиде удается раскрыть 2,3-ангидроциклы при обработке раствором мелилата натрия в метаноле при 65° в течение 20 час., а для 2,3-ангидро-*α*-метилманнозида необходимо повысить температуру обработки до 100°.

С целью количественного определения содержания 2,3-ангидроциклов образцы 9 и 14 (табл. 2) подвергали дополнительной обработке раствором мелилата натрия в метаноле при 100 и 120°. Полученные результаты приведены в табл. 3.

Как видно из приведенных данных, повышение температуры реакции приводит к увеличению содержания метоксильных групп почти в два раза вследствие раскрытия 2,3-ангидроциклов, образовавшихся при омылении ТТЭЦ, причем продолжительность реакции не оказывала влияния на количество раскрывшихся циклов. Следовательно, максимальное количество определенных по этому методу 2,3-ангидроциклов составляет 42% от

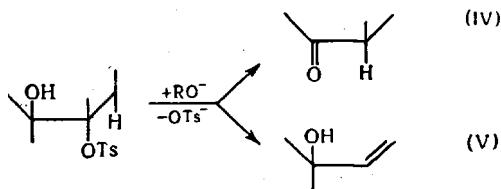
Таблица 3

Результаты анализа продуктов взаимодействия раствора метилата натрия в метаноле с производными 2,3-ангидроцеллюлозы

Образец, №	Время реакции, часы	Температура реакции, °С	Состав исходных продуктов, %		Анализ продуктов реакции, %	
			S	ОСН ₃	S	ОСН ₃
9	24	100	0,39	1,51	0,36	2,99
9	48	100	0,39	1,51	0,36	2,94
9	48	120	0,39	1,51	0,29	3,09
14	24	100	нет	1,48	нет	2,76
14	48	100	то же	1,48	то же	2,75
14	48	120	*	1,48	*	2,95

Примечание. Модуль 1 : 8; применяли 2,1 н. раствор метилата натрия в метаноле.

теоретически возможного, рассчитанного для случая, когда реакция внутримолекулярного нуклеофильного замещения протекает по приведенной выше схеме I. Этот факт можно, по-видимому, объяснить тем, что реакция омыления ТТЭЦ сопровождается наряду с образованием 2,3-ангидроциклов побочными реакциями, в процессе которых происходит отщепление тозильных групп. Эти реакции схематически можно представить следующим образом:



При протекании реакции по схеме IV в продукте реакции должны содержаться карбонильные группы, а по схеме V — определенное количество двойных связей.

Для определения возможности протекания реакции омыления по приведенным схемам в полученных препаратах 2,3-ангидроцеллюлозы определяли содержание карбонильных групп методом оксимирования [8] и содержание двойных связей бромированием [9].

В результате оксимирования содержание азота повышается на 0,5%, что соответствует образованию одной карбонильной группы на 10 элементарных звеньев макромолекулы целлюлозы. Следовательно, при реакции внутримолекулярного нуклеофильного замещения приблизительно 12% тозильных групп реагирует по схеме IV. При бромировании в течение 1, 4 и 8 суток, проведенном в стандартных условиях, было найдено, что бромное число продукта реакции составляет 10,5, что соответствует образованию одной двойной связи в среднем на 3,5 элементарных звена макромолекулы целлюлозы. Следовательно, в реакции, протекающей по схеме V, реагирует приблизительно 30% от общего количества тозильных групп, содержащихся в исходном ТТЭЦ.

Таким образом, в реакции внутримолекулярного нуклеофильного замещения и побочных реакциях принимает участие приблизительно 84% от общего количества тозильных групп, содержащихся в исходном ТТЭЦ.

Для более детального определения состава соединений, полученных при омылении ТТЭЦ, продукты реакции исследованы методом ИК-спектроскопии. Полученные результаты будут приведены в следующем сообщении.

Методическая часть

Трити́ловый эфи́р це́ллюло́зы полу́чен при обра́ботке свежесформо-вани́го виско́зного волокна трифени́лхлормета́ном по обычной ме́тодике [10]. Содержа́ние трити́ловых групп опре́деляли ме́тодом кислотно-омы́ления [11].

Трити́лози́ловый эфи́р це́ллюло́зы (ТТЭЦ) полу́чен при взаимо-действии трити́лцеллюло́зы с *n*-толуолсульфохлори́дом в среде пириди́на при 20 и 40°. 10 г трити́лового эфи́ра це́ллюло́зы вносили в раствор 42,3 г *n*-толуолсульфохлори́да в 73 мл пириди́на. Реакция про́текала в гомоген-ной среде в течение 10 суток. Полученный раствор вылива́ли в 500 мл метанола при перемешива́нии, продукт экстраги-ровали метанолом в аппара́те Сокслета в течение 24 час., сушили в вакууме при 40° и анализа́ировали на со́держание серы [12] и трити́ловых групп.

Омы́ление ТТЭЦ в среде пириди́на и пириди́на. 1 г ТТЭЦ за-ливали 10 г пириди́на и 30 г пириди́на. Реакция в пириди́не про́текала в гомоген-ной среде, а при применении пириди́на продукт находился в сильно набухшем со-стоянии. По окончании реакции продукты осаждали вылива́нием в охлажденную во-ду, промывали метанолом, водой, высушива́ли в вакууме над P₂O₅ и анализа́ировали на со́держание серы и азота.

Омы́ление ТТЭЦ осущесвляли 1 н. раствором щёлочи, 0,7 н. и 0,2 н. рас-творами метилата натрия в метаноле. 1 г ТТЭЦ заливали 50 г указанных выше рас-творов и реа́кционную смесь нагревали в течение различного времени при температу-ре кипения. По окончании реакции продукты промывали водой до нейтральной реа́кции по фенолфталеину, высушива́ли в вакууме над P₂O₅ и анализа́ировали на со́держание серы и метоксильных групп [13].

Раскрытие 2,3-ангидроциклическим реа́кционным реа́гентом метилата натрия в метаноле осущесвляли при 100 и 120° в запаянной ампуле. 0,2 г ангидро-целлюло́зы помещали в раствор 0,5 г металлического натрия в 10 мл абсолютного метанола. Реакция осущесвляла в течение 24 и 48 час. После охлаждения реа́кционной смеси продукт тщательно промывали дистиллированной водой, высушива́ли в вакууме над P₂O₅ и анализа́ировали на со́держание метоксильных групп.

Оксими́рование [8]. Азот определяли по методу Дюма [14].

Броми́рование — по методу Мак-Иллине [9].

Выводы

1. Осуществлен синтез трити́лози́лового эфи́ра це́ллюло́зы.
2. Исследованы реа́кции внутримолекулярного нуклеофильного заме-щения тозильных групп в трити́лози́ловом эфи́ре це́ллюло́зы действием пириди́на, пириди́на, растворов едкого кали и метилата натрия в ме-таноле.
3. Синтезированы препараты 2,3-ангидроцеллюло́зы и эксперименталь-но доказано их строение. Показано, что наряду с основной реа́кцией внут-римолекулярного нуклеофильного замещения протекают побочные реа́кции, приводящие к образованию карбонильных групп и двойных связей.

Московский текстильный
институт

Поступила в редакцию
23 VI 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Gardner, C. Purves, J. Amer. Chem. Soc., **65**, 444, 1943.
2. А. А. Лопатенок, Диссертация, 1953 г.
3. С. Н. Данилов, А. А. Лопатенок, Ж. общ. химии, **28**, 3184, 1958.
4. И. В. Торгов, Н. К. Ко́четков, Химия природных соединений, Изд. АН СССР, 1961.
5. F. Newth, Quart. Revs, **13**, 30, 1959.
6. Ю. Г. Кряжев, А. И. Поляков, З. А. Роговина, Сб. Целлюло́за и ее производные. Изд. АН СССР, 1963, стр. 48.
7. G. J. Robertson, C. F. Griffith, J. Chem. Soc., 1935, 1193.
8. Е. Н. Новикова, Л. Н. Петрова, Ж. прикл. химии, **23**, 1336, 1950.
9. И. П. Лосев, О. Я. Федотова, Практикум по химии высокополимерных со-единений, Госхимиздат, 1959.
10. П. П. Шорыгин, Н. Н. Макарова-Землянская, А. Вейцман, Ж. общ. химии, **7**, 430, 1937.
11. W. M. Neargon, G. D. Hiatt, C. R. Fordyce, J. Amer. Chem. Soc., **65**, 2450, 1943.

12. К. Ф. Новикова, Н. П. Басаргин, Ж. аналит. химии, 16, 348, 1961.
13. Справочник по аналитическому контролю в производстве искусственных и синтетических волокон, Гизлэгпром, 1957, стр. 48.
14. М. Н. Чумаченко, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1963, 1893.
-

SYNTHESIS OF CELLULOSE DERIVATIVES CONTAINING
2,3-ANHYDRORINGS

G. N. Smirnova, A. I. Polyakov, Z. A. Rogovin

S u m m a r y

Cellulose derivatives containing 2,3-anhydro-rings have been prepared by reaction of cellulose trityltosylate with solutions of sodium methylate and potassium hydroxide in methanol.
