

## ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том VIII

## СОЕДИНЕНИЯ

1966

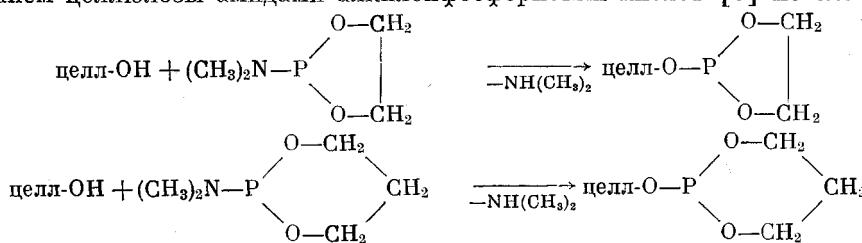
Nº 2

УДК 66.095.26

## СИНТЕЗ И ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ АЛКИЛЕНФОСФИТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ\*

*Д. А. Предводителев, Э. Е. Нифантьев, З. А. Роговин*

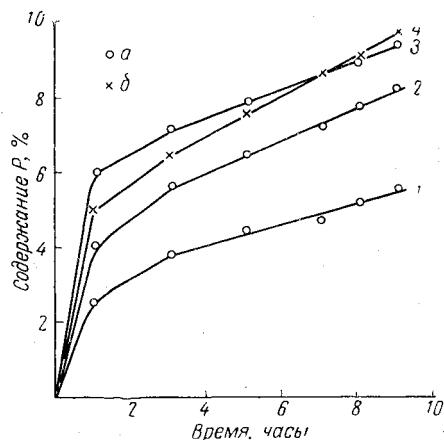
Для получения фосфитов целлюлозы может быть использован ряд методов. Наибольший интерес представляют синтез фосфитов целлюлозы алкоголизом эфиров в [1, 2], ангидридов [3] и амидов кислот трехвалентного фосфора [4]. Несмотря на многочисленные сообщения о синтезе фосфитов целлюлозы, ни в одном из них нет сведений о синтезе не изученного ранее класса циклических алкиленфосфитов целлюлозы. Настоящая работа \*\* посвящена синтезу алкиленфосфитов целлюлозы фосфорилированием целлюлозы амидами алкиленфосфористых кислот [5] по схеме:



Реакцию проводили нагреванием бытке амидов при различных температурах и продолжительности процесса. Исследовано влияние строения фосфорсодержащих амидов, продолжительности и температуры реакции на количество фосфора, вводимого в макромолекулу целлюлозы, а следовательно, и на степень этерификации полученных эфиров (см. рисунок).

Как видно из рисунка, при повышении температуры и увеличении продолжительности реакции происходит закономерное увеличение количества фосфора, вводимого в макромолекулу эфиров целлюлозы. Скорость фосфорилирования амидом пропиленгликольфосфористой кислоты несколько большие скорости алкоголиза целлюлозой амида этиленгликольфосфористой кислоты. Обработкой целлюлозы циклическим диметиламидом пропиленгликольфосфористой кислоты в принятых нами условиях синте-

инклюдированной целлюлозы в из-



Влияние условий процесса фосфорилирования на количество фосфора, вводимого в макромолекулы целлюлозы (модуль 40):

1 — обработка при 80, 2, 4 — 100, 3 — 120°.  
 а — Фосфорилирование цеплюлозы диметиламидом этиленгликольфосфористой кислоты, б — фосфорилирование цеплюлозы диметиламидом пропиленгликольфосфористой кислоты

\* 192-е сообщение из серии «Исследование строения и свойств целлюлозы и ее производных».

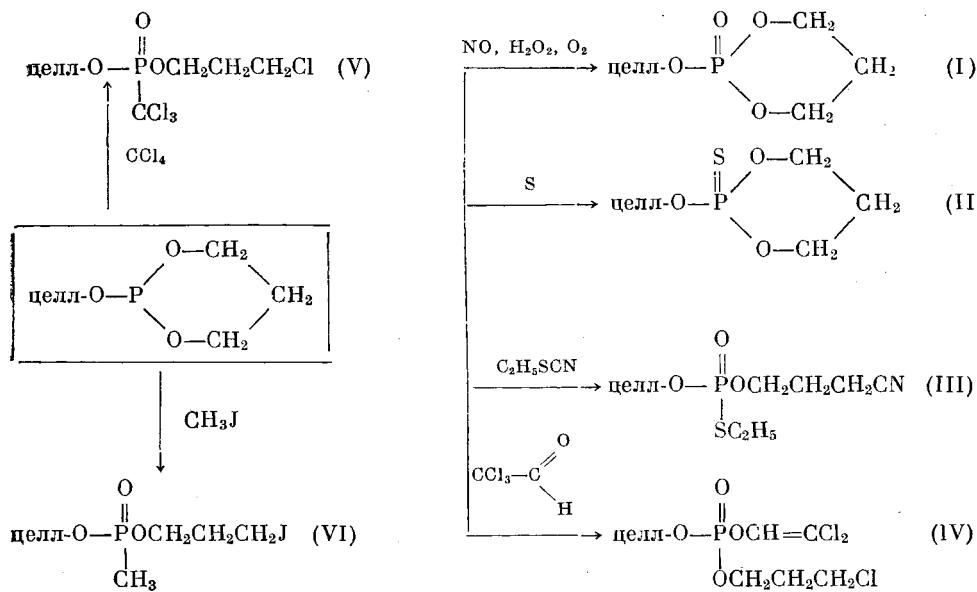
\*\* Экспериментальная часть работы выполнена с участием Н. Б. Соколовой.

зированы средние фосфиты целлюлозы с содержанием фосфора до 16,4%, что соответствует степени замещения 1,92. Данные о влиянии времени обработки на состав эфиров целлюлозы с пропиленгликольфосфористой кислотой приведены ниже (модуль 40, температура 100°):

Время обработки, часы	9	18	27	36
Состав продукта:			5	
P, %	9,87	13,8	19,5	16,4
γ	77,25	135	16,2	192

Известно, что эфиры фосфорной и фосфиновой кислот обладают лучшей гидролитической устойчивостью, чем фосфиты целлюлозы [1, 2]. В связи с этим исследована возможность превращения полученных циклических пропиленгликольфосфитов целлюлозы в эфиры целлюлозы с кислотами пятивалентного фосфора.

При обработке фосфитов целлюлозы кислородом, окисью азота или перекисью водорода, а также УФ-лучами в атмосфере сухого воздуха они легко превращаются в соответствующие циклические фосфаты целлюлозы (I) [6, 7]. Циклические тионфосфаты (II) получены обработкой фосфитов целлюлозы серой, растворенной в сероуглероде [8].



Известно, что средние низкомолекулярные фосфиты реагируют с алкилрадикалами с образованием тиолофосфатов [9]. Эта реакция была использована нами для синтеза тиолофосфатов целлюлозы (III). Строение полученных средних тиолофосфатов целлюлозы, содержащих в  $\gamma$ -алкильном радикале нитрильную группу, подтверждается данными элементарного анализа, из которых видно, что соотношение содержания фосфора, серы и азота в этих соединениях составляет 1 : 1 : 1.

Взаимодействием фосфитов целлюлозы с хлоралем получены средний енолфосфат целлюлозы (IV), который является полимерным аналогом инсектицида ДДВФ [10]. При хроматографическом анализе продукта гидролиза этого полиэфира, обработанного 2,4-динитрофенилгидразином, и продукта гидролиза ДДВФ, подвергнутого аналогичной обработке, получены идентичные хроматограммы. Этот факт, а также данные элементарного анализа подтверждают приведенную схему реакции.

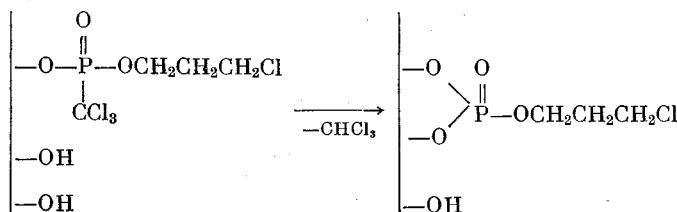
В результате реакции  $\text{CCl}_4$ , со средним фосфитом целлюлозы должен образоваться трихлорметилфосфонат целлюлозы (V) [11]. Однако оказалось, что полученные препараты модифицированной целлюлозы, несмотря

на изменение условий синтеза в широких пределах, не соответствуют по элементарному составу трихлорметилфосфонатам целлюлозы. Данные о влиянии условий обработки четыреххлористым углеродом фосфитов целлюлозы на содержание фосфора и хлора в препаратах модифицированной целлюлозы приведены ниже (модуль 40):

Температура, °C	130	130	130	120
Время, часы	1	4	6	10
Содержание, %:				
P	7,62	7,71	7,68	7,85
Cl	8,3	8 23	8,68	8,25

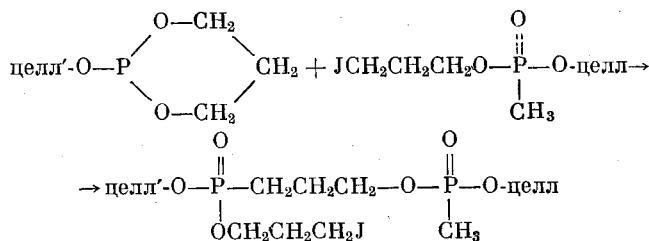
При мечание. В качестве исходного продукта использовали пропиленфосфит целлюлозы с содержанием фосфора 8,86% ( $\gamma = 61,3$ ).

Вероятно, образующаяся в процессе реакции трихлорметильная группа реагирует с гидроксильной группой макромолекулы целлюлозы по схеме:



Этот процесс может иметь место, так как предполагается, что реакция кислых фосфитов со спиртами и  $\text{CCl}_4$  проходит через стадию образования трихлорметилфосфонатов [12].

При обработке алкиленфосфитов целлюлозы йодистым метилом в результате перегруппировки Арбузова должен образоваться метилfosфонат целлюлозы (VI) [13]. Оказалось, что в полученных препаратах модифицированной целлюлозы, обработанных йодистым метилом, несмотря на широкое изменение условий синтеза, на один атом фосфора всегда приходится меньше одного атома йода. Это объясняется, по-видимому, взаимодействием метилfosфонатов целлюлозы с элементарными звеньями макромолекул фосфитов целлюлозы по схеме:



В табл. 1 приведены данные о составе продуктов, полученных в результате обработки фосфитов целлюлозы йодистым метилом.

В результате обработки фосфитов целлюлозы йодистым метилом образуются препараты модифицированной целлюлозы, в которых, вероятно, макромолекулы целлюлозы соединены между собой полифосфонатными цепями. Полученная по этой схеме фосфорсодержащая целлюлоза нерастворима в гидроокиси триэтилбензиламмония, в которой растворяются исходные фосфиты целлюлозы.

Данные о гидролитической устойчивости фосфорсодержащих эфиров целлюлозы различного строения приведены в табл. 2.

Как видно из этих данных, эфиры кислот пятивалентного фосфора и целлюлозы более устойчивы к действию гидролизующих агентов, чем эфиры целлюлозы с кислотами трехвалентного фосфора. Наименьшей ус-

Таблица 1

**Влияние условий обработки фосфитов целлюлозы йодистым метилом на количество йода, вводимого в макромолекулу модифицированной целлюлозы**

Условия обработки (модуль 40)		Состав продукта		
время, часы	температура, °C	содержание P, %	содержание J, %	
3	100	6,65	14,45	
5	100	6,55	12,71	
7	100	6,95	13,32	
5	40	7,0	14,61	
<b>Обработка в растворе <math>\text{CH}_3\text{J}</math> в диоксане (соотношение <math>\text{CH}_3\text{J}</math>:диоксан = 1:2)</b>				
3	40	7,0	15,84	
5	40	6,7	15,6	

**Приложение.** В качестве исходного продукта использовали пропиленфосфит целлюлозы с содержанием фосфора 8,86 % ( $\gamma = 61,3$ )

Таблица 2

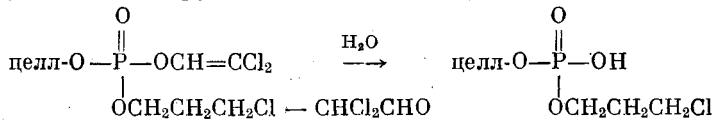
**Гидролитическая устойчивость фосфорсодержащих эфиров целлюлозы**

№ п.п.	Строение эфира	Состав продукта до обработки, %						Состав продукта после обработки, %					
		P	S	Cl	N	J	значение $\gamma$	действие н. HCl (3 часа 20°)	кипячение в дистилированной воде				
									30 мин.	60 мин.	P	Cl	
1	целл-O-P(=O)(OCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	7,74	—	—	—	—	52,1	1,76	0,78	—	—	—	0,567
2	целл-O-P(=O)(OCH <sub>2</sub> )>CH <sub>2</sub>	8,86	—	—	—	—	61,3	6,0	0,975	—	—	—	0,78
3	целл-O-P(=O)(OCH <sub>2</sub> )>CH <sub>2</sub>	10,4*	—	—	—	—	90,5	10,18	9,2	—	—	—	8,25
	O	4,27**	—	—	—	—	26,8	4	3,8	—	—	—	3,6
4	целл-O-P(=O)(OCH <sub>2</sub> )>CH <sub>2</sub>	7,70	8,15	—	—	—	61,3	7,52	7,2	—	—	7,9	7,35
5	целл-O-P(=O)(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN)\SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	6	6,2	—	2,8	—	50,0	4,7	3,3	—	—	2	1,3
6	целл-O-P(=O)(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl)\OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	7,1	—	25	—	—	90,5	7,08	5,86	8,0	—	—	5
7	целл-<O>P(=O)(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl)	7,68	—	8,68	—	—	122,5	7,63	5,42	6,37	—	—	4,3
8	целл-O-P(=O)OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	6,95	—	—	—	13,32	—	5,6	4,37	—	10,86	—	3,82
	целл-O-P(=O)OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O												

\* Фосфит целлюлозы окисляли окисью азота. \*\* Фосфит целлюлозы окисляли перекисью водорода.

**Приложение.** Для синтеза полиэфиров целлюлозы 3,6\* использовали фосфит целлюлозы с содержанием фосфора 10,95% ( $\gamma = 90,5$ ), а для 3\*\*, 4, 5, 7, 8 использовали фосфит целлюлозы с содержанием фосфора 8,86% ( $\gamma = 61,3$ ).

тойчивостью к действию гидролизующих агентов из эфиров кислот пятивалентного фосфора и целлюлозы обладают тиолофосфаты целлюлозы. В результате кипячения енолфосфата целлюлозы в дистиллированной воде содержание хлора в нем значительно понижается. После указанной обработки в молекуле эфира целлюлозы на один атом фосфора приходится меньше трех атомов хлора. Это, вероятно, происходит в результате омыления дихлорвинильных групп по схеме:



### Экспериментальная часть

**Получение инклюдированной целлюлозы.** В качестве исходного продукта для синтеза фосфитов целлюлозы использовали инклюдированный хлопковый пух. Целлюлозу обрабатывали 10%-ным раствором едкого натра в течение 3 час. при 0—5°. Затем целлюлозу многократно промывали 1%-ным раствором уксусной кислоты и водой до pH = 6, выдерживали сутки в обычном метаноле и сутки в абсолютном метаноле. Метанол вытесняли сухим бензолом и выдерживали целлюлозу в нем в течение трех дней, после чего целлюлозу заливали сухим пиридином и отгоняли его до тех пор, пока температура кипения вновь залитого пиридина не достигала 115,5°. Целлюлозу выдерживали в абсолютном пиридине 5 дней. Перед реакцией целлюлозу промывали тремя порциями сухого эфира (модуль = 40) в течение 3 мин. (время выдерживания в одной порции эфира) и затем эфир отсасывали в вакууме.

**Алкиленфосфиты целлюлозы.** 0,2 г инклюдированной целлюлозы и 8 мл амида фосфористой кислоты нагревали в атмосфере аргона. Полученный продукт промывали сухим ацетоном и сушили в вакууме. При длительности реакции 36 час. при 100° в случае использования диметиламида пропиленгликольфосфористой кислоты получены пропиленфосфиты целлюлозы, содержащие (%): P 16,4 ( $\gamma = 192,4$ ); C 38,7; H 6,05. Вычислено для  $\gamma = 192,4$  (%): C 39,1; H 5,5.

**Тионфосфаты целлюлозы.** В колбу с обратным холодильником помещали 0,2 г фосфита целлюлозы (P = 8,86%,  $\gamma = 61,3$ ), 8 мл сероуглерода, 1 г серы и нагревали в токе аргона при 40° в течение 3 час. Полученный продукт многократно промывали сероуглеродом и сухим ацетоном и сушили в вакууме. Проба на трехвалентный фосфор отрицательная. Найдено, %: P 7,70; S 8,13. Вычислено для тионфосфата целлюлозы с  $\gamma = 61,3$  (%): P 7,75; S 8,15.

**Окисление фосфитов целлюлозы кислородом.** В стеклянную трубку помещали фосфит целлюлозы (P = 8,86%) и в течение 4 час. при 100° пропускали сухой кислород. Образец промывали сухим ацетоном и сушили в вакууме. Проба на трехвалентный фосфор отрицательная. Найдено, %: P 6,07.

**Окисление фосфитов целлюлозы на воздухе при облучении УФ-лучами.** Фосфит целлюлозы (P = 8,86%) облучали на воздухе УФ-лучами в течение 3 час. Образец промывали сухим ацетоном и сушили в вакууме. Проба на трехвалентный фосфор отрицательная. Найдено, %: P 6,2.

**Окисление фосфитов целлюлозы окисью азота.** В стеклянную трубку помещали фосфит целлюлозы (P = 10,95%;  $\gamma = 90,5$ ) и в течение 6 час. в нее при 50° пропускали сухую окись азота. Образец промывали сухим ацетоном и сушили в вакууме. Проба на трехвалентный фосфор отрицательная. Найдено, %: P 10,4. Вычислено для фосфата целлюлозы с  $\gamma = 90,5$  (%): P 10,3.

**Окисление фосфитов целлюлозы перекисью водорода.** 0,2 г фосфита целлюлозы (P = 8,86%) и 8 мл 25%-ного раствора перекиси водорода нагревали при 40° в течение 3 час. Образец промывали многократно водой и эфиром и сушили в вакууме. Проба на трехвалентный фосфор отрицательная. Найдено, %: P 4,27.

**Синтез средних фосфатов целлюлозы обработкой фосфитов четыреххлористым углеродом.** В ампулу помещали 0,2 г фосфита целлюлозы (P = 8,86%,  $\gamma = 61,3$ ) и 8 мл  $\text{CCl}_4$  и выдерживали в атмосфере аргона в течение 6 час. при 130°. Образец промывали сухим ацетоном и сушили в вакууме. Проба на трехвалентный фосфор отрицательная. Найдено, %: P 7,68; Cl 8,68 ( $\gamma = 122,5$ ). Вычислено для средних фосфатов целлюлозы с  $\gamma = 122,5$  (%): Cl 8,85.

**Енолфосфаты целлюлозы.** В колбу с обратным холодильником помещали 0,2 г фосфита целлюлозы (P = 10,95%,  $\gamma = 90,5$ ) и 8 мл хлорала и нагревали в токе аргона 5 час. при 100°. Образец промывали сухим ацетоном и сушили в вакууме. Проба на трехвалентный фосфор отрицательная. Найдено, %: C 29,6; H 4,05; P 7,4; Cl 25. Вычислено для енолфосфатов целлюлозы с  $\gamma = 90,5$  (%): C 31,9; H 3,96; P 7,2; Cl 24,8.

**Синтез метилфосфонатов целлюлозы:** а) в избытке йодистого метила. В ампулу помещали 0,2 г фосфита целлюлозы ( $P = 8,86\%$ ) и 8 мл йодистого метила и нагревали в атмосфере аргона при  $100^\circ$  в течение 7 час. Полученный продукт промывали сухим ацетоном и сушили в вакууме. Проба на трехвалентный фосфор отрицательная. Найдено, %: P 6,95; J 13,32; б) в растворе йодистого метила в диоксане (объемное соотношение  $\text{CH}_3\text{J}$ : диоксан — 1 : 2). В колбу с обратным холодильником помещали 0,2 г фосфита целлюлозы ( $P = 8,86\%$ ), 5,2 мл диоксана и 2,6 мл йодистого метила и нагревали в токе аргона при  $40^\circ$  в течение 3 час. Полученный продукт промывали сухим ацетоном и сушили в вакууме. Проба на трехвалентный фосфор отрицательная. Найдено, %: P 7,0; J 15,84.

**Тиолофосфаты целлюлозы.** В колбу с обратным холодильником помещали 0,2 г фосфита целлюлозы ( $P = 8,86\%$ ) и 8 мл этилтиоцианата и нагревали в токе аргона в течение 4 час. при  $140^\circ$  в присутствии катализитических количеств метилата натрия. Полученный продукт промывали сухим ацетоном и сушили в вакууме. Проба на трехвалентный фосфор отрицательная. Найдено, %: P 6,0; S 6,2; N 2,8.

**Гидролиз енолфосфатов целлюлозы.** 0,5 г енолфосфата целлюлозы кипятили в воде (модуль 40) с несколькими каплями 0,5 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в течение часа. Раствор упаривали, добавляли насыщенный раствор 2,4-динитрофенилгидразина и хроматографировали в тонком слое окиси алюминия в системе хлороформ: метанол в соотношении 10 : 1; получено  $R_f = 0,9$ . Известный образец ДДВФ, обработанный таким же образом, имеет  $R_f = 0,9$ ; 2,4-динитрофенилгидразин имеет  $R_f = 0,75$ .

## Выводы

1. Впервые синтезированы алкиленфосфиты целлюлозы.
2. Полимераналогичными превращениями алкиленфосфитов целлюлозы синтезированы циклические фосфаты, тионфосфаты, тиолофосфаты, метилфосфонаты и енолфосфаты целлюлозы.
3. Исследовано влияние химического строения полученных эфиров целлюлозы на их гидролитическую устойчивость.

Московский текстильный  
институт

Поступила в редакцию  
15 II 1965

## ЛИТЕРАТУРА

1. Д. А. Предводитель, Э. Е. Нифантьев, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., 7, 1005, 1965.
2. Д. А. Предводитель, М. А. Тюганова, Э. Е. Нифантьев, З. А. Роговин, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 10, 459, 1965.
3. Д. А. Предводитель, Э. Е. Нифантьев, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., 8, 76, 1966.
4. К. А. Петров, Э. Е. Нифантьев, Л. В. Хорхояну, В. Ф. Вобликов, Высокомолек. соед., 5, 348, 1963.
5. А. Е. Арбузов, В. М. Зороastrova, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1952, 791.
6. J. G. Cadogan, Quart. Rev., 16, 208, 1962.
7. L. P. Kuhn, J. O. Doali, C. Wellan, J. Amer. Chem. Soc., 82, 4792, 1960.
8. G. M. Kosolapoff, Organophosphorus Compounds, N. Y., 1950.
9. Я. Михальский, Я. Вечорковский, Бюл. Польск. АН, Отд. 3, 4, 276, 1956; РЖХим 63573, 1957.
10. G. Schrader, Die Entwicklung neuer insektizider Phosphorsäure-ester, Verlag Chemie GmbH, Weinheim, 1963.
11. Ф. М. Харрасова, Г. Камай. Ж. общ. химии, 34, 2195, 1964.
12. F. R. Atherton, A. R. Todd, J. Chem. Soc., 1947, 674.
13. Б. А. Абузов, Перегруппировка Арбузова, т. 3, РМИОС, 1954.

## SYNTHESIS AND CHEMICAL TRANSFORMATIONS OF CELLULOSE ALKYLENEPHOSPHITES

D. A. Predvoditelev, E. E. Nifant'ev, Z. A. Rogovin

### Summary

At the first time cellulose alkyleneephosphites were synthesized. By means of polymer analogous reactions the cyclic phosphates, thionphosphates, thiolphosphates, methylphosphonates, enolphosphates of cellulose were synthesized. The influence of the chemical structure of synthesized cellulose esters on hydrolytic stability was studied.