

УДК 541.64+661.728.89

СИНТЕЗ ПРОСТОГО ЭФИРА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ,  
СОДЕРЖАЩЕГО ТРОЙНЫЕ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫЕ СВЯЗИ\*

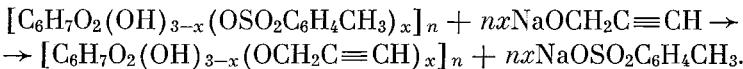
*Г. С. Масаидова, А. С. Якунина, Л. С. Гальбрейх,  
З. А. Роговин*

Среди различных производных целлюлозы значительный интерес для дальнейших химических превращений представляют производные, содержащие кратные углерод-углеродные связи. Так, были получены простые и сложные эфиры, содержащие двойные связи,— эфиры целлюлозы с метакриловой [1] и олеиновой [2] кислотами, аллиловые эфиры целлюлозы [3]. Эфиры целлюлозы, содержащие C=C-связи, были использованы для привитой сополимеризации [1], синтеза ртуть-, бром- и роданпроизводных [2]. В последнее время нами был синтезирован привитый сополимер целлюлозы и поливинилэтенилкарбинола, содержащий тройные углерод-углеродные связи [4]. Простые и сложные эфиры целлюлозы, содержащие C≡C-связи, до настоящего времени не были известны.

В данной работе исследовалась возможность синтеза простого эфира целлюлозы, содержащего C≡C-связи, а именно пропаргилового эфира, двумя методами: а) по реакции нуклеофильного замещения, б) по реакции О-алкилирования. Полученные результаты излагаются в данной статье.

Синтез пропаргилового эфира целлюлозы по реакции нуклеофильного замещения. При синтезе пропаргилового эфира целлюлозы по этому методу в качестве исходного материала был использован тозиловый эфир целлюлозы с  $\gamma = 145$ , а в качестве нуклеофильного реагента — пропаргилат натрия.

Реакция протекала по схеме:



Была исследована зависимость степени замещения пропаргилата целлюлозы от продолжительности и температуры реакции. Количество введенных алкильных групп, содержащих C≡C-связи, определяли по бромным числам методом Мак-Иллинея. Полученные данные приведены в табл. 1.

Количество отщепившихся тозильных групп (определенное по содержанию серы) больше, чем число алкильных групп, содержащих C≡C-связь. Эта разница, по-видимому, объясняется одновременным протеканием побочных реакций: образованием 3,6- и 2,3-ангидроциклов, а также превращением тройных связей при повышенных температурах.

Обработкой тозилцеллюлозы с  $\gamma = 145$  пропаргилатом натрия получен пропаргиловый эфир целлюлозы с максимальным значением  $\gamma = 60-65$ .

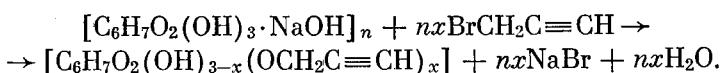
\* 196-е сообщение из серии «Исследование строения и свойств целлюлозы и ее производных».

Таблица I

## Зависимость состава пропаргилата целлюлозы от условий проведения реакции нуклеофильного замещения

Продолжительность реакции, часы	Температура реакции, °С	Состав продуктов реакции			
		бромное число	содержание алкинильных групп (значение γ по бромным числам)	S, %	содержание тозильных групп (значение γ)
4	80	27	56	5,9	49
	120	19	42	--	--
6	80	32	65	4,6	38
	100	30,5	62	--	--
	120	20,3	43	--	--

Синтез пропаргилата целлюлозы по реакции О-алкилирования был осуществлен взаимодействием щелочной целлюлозы с пропаргилбромидом по схеме:



Была исследована зависимость степени замещения пропаргилата целлюлозы от условий проведения реакции: концентрации NaOH, температуры

и продолжительности реакции, молярного соотношения этерифицирующего реагента и целлюлозы. Полученные результаты приведены в табл. 2 и на рисунке.

Как видно из приведенных данных, реакция образования пропаргилового эфира целлюлозы подчиняется общим закономерностям реакций О-алкилирования целлюлозы.

Увеличение концентрации едкого натра при получении щелочной целлюлозы приводит, в результате уменьшения интенсивности гидролиза пропаргилбромида, к повышению степени замещения эфира; аналогичное влияние оказывает повышение количества этерифицирующего реагента. При повышении температуры происходит понижение степени замещения эфира, что, по-видимому, объясняется увеличением интенсивности побочных реакций.

Влияние продолжительности и температуры реакции на степень замещения пропаргилата целлюлозы: 1 — 60°, 2 — 80°

Условия реакции: молярное соотношение пропаргилбромид : целлюлоза = 5 : 1, концентрация раствора NaOH (при получении щелочной целлюлозы) — 50%, реакция в среде бензола, модуль 1 : 20

Максимальная степень замещения пропаргилата целлюлозы, соответствующая значению  $\gamma = 240$  (рисунок, кривая 1), была достигнута при обработке щелочной целлюлозы (концентрация NaOH = 50%) 5 молями пропаргилбромида на элементарное звено целлюлозы при 60° в течение 24 час.

По реакции О-алкилирования в среде жидкого аммиака действием 5 молей пропаргилбромида на Na-алкоголят целлюлозы в течение 12 час. был получен пропаргилат целлюлозы еще более высокой степени замещения ( $\gamma = 270$ ). Пропаргиловый эфир целлюлозы с  $\gamma = 270$  растворяется в диметилформамиде, набухает в диоксане, хлороформе и циклогексаноне.

Пропаргилат целлюлозы, содержащий реакционноспособные этиниловые связи, был нами использован для получения новых производных целлюлозы, в частности: а) металлоконтактных производных; б) простых эфиров целлюлозы, содержащих кетогруппу.

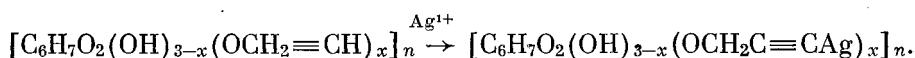
Таблица 2

**Зависимость степени замещения пропаргилата целлюлозы от условий проведения реакции О-алкилирования**

(Продолжительность реакции 6 час.)

Концентрация NaOH при получении щелочной целлюлозы, %	Температура реакции, °C	Молярное соотношение пропаргилбромид : элементарное звено целлюлозы	Состав продуктов реакций	
			Бромное число	Содержание алкинильных групп (значение γ по бромным числам)
40	120	3	70	85
	120	7	108	149
50	120	3	82	104
	120	7	110	151
50	100	5	101	135
	80	5	103	138
	60	5	118	165

Была исследована возможность получения металлоконтактных производных пропаргилата целлюлозы (ацетиленидов серебра) при взаимодействии эфира различной степени замещения с аммиачным раствором окиси серебра. Эта реакция протекает по схеме:



Полученные данные приведены в табл. 3.

Таблица 3

**Состав ацетиленидов пропаргилата целлюлозы**

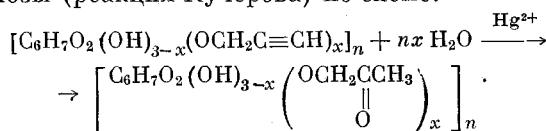
Бромное число	Содержание алкинильных групп (значение γ по бромным числам)	Содержание серебра в ацетилениде	
		вычислено *	найдено
110	151	42,8	41,5
118	165	43,7	42,6
125	180	45,0	43,0
139	210	48,4	46,0

\* Исходя из предположения, что каждый алкинильный остаток связывает один атом серебра.

Как видно из приведенных данных, содержание серебра в ацетилениде возрастает с увеличением степени замещения эфира, однако не имеют места стехиометрические соотношения между содержанием серебра и значением γ эфира. Это объясняется значительным замедлением диффузии ионов серебра из водно-ацетонового раствора в гидрофобное волокно высокой степени замещения. Были получены ацетилениды серебра с максимальным содержанием серебра 46% (от веса эфира целлюлозы с γ = 210).

При обработке пропаргилата целлюлозы в присутствии солей  $Hg^{2+}$  разбавленным водным раствором уксусной кислоты при повышенной температуре происходит присоединение воды по тройной связи с образованием

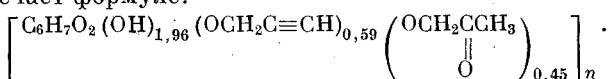
ацетонилцеллюлозы (реакция Кучерова) по схеме:



Для проведения реакции Кучерова был использован пропаргилат целлюлозы с  $\gamma = 104$ .

Реакция протекала в кислой среде в присутствии ионов двухвалентной ртути при  $60-70^\circ$  в течение 6 час. В полученном пропаргилате ацетонилцеллюлозы определяли содержание карбонильных групп методом оксимиравания.

Согласно данным, полученным при определении содержания азота в продукте оксимиравания, простой эфир содержал 6,05% карбонильных групп. Состав смешанного эфира целлюлозы (пропаргилата ацетонилцеллюлозы) отвечает формуле:



По этой схеме был впервые получен простой эфир целлюлозы, содержащий кетогруппу.

### Экспериментальная часть

Пропаргилбромид был получен по методике, описанной в литературе [5]; т. кип.  $35^\circ/135 \text{ мм.}, d^{19} 1,579, n_D^{19} 1,4942$ .

Бромирование. По литературным данным [6] известно, что при бромировании и йодировании феноксиацетилена в  $\text{CCl}_4$  были получены соответственно дибромид и дийодид феноксиацетилена. Нами было проведено бромирование пропаргилового спирта и пропаргилбромида методом Мак-Иллинея. Характеристики этих веществ таковы:

Вещество	пропаргиловый спирт	пропаргилбромид
Бромное число:		
пайдено	283	132
вычислено (для дибромпроизводного)	285,7	134

В бромпроизводном пропаргилате целлюлозы было определено количество брома методом Шенигера [8], в частности, для пропаргилата целлюлозы с  $\gamma = 151$ .

Найдено, %: Br 51,7. Вычислено (для дибромпроизводного), %: 52,5%.

Полученные результаты показывают, что в принятых нами условиях бромирования образуются соответствующие дибромиды.

Синтез пропаргилата целлюлозы. а. По реакции нуклеофильного замещения. 1 г дитозилцеллюлозы, полученной по методу Гесса и Любича [7], обрабатывают 3,06 г пропаргилата натрия в 20 мл диметилформамида. Реакцию проводят при  $80-120^\circ$  в течение 4-6 час. Реакционную смесь по окончании реакции выливают в водно-метанольную смесь; при этом выпадают сероватые хлопья полученного эфира целлюлозы, которые промывают ацетоном и экстрагируют 24 часа в приборе Сокслета ацетоном. Состав полученного эфира устанавливают расчетом значений  $\gamma$  по C=C-связям с учетом содержания серы в тозильных группах.

б. По реакции О-алкилирования. 1 г хлопкового цуха обрабатывают 40-50%-ным раствором NaOH при  $0-5^\circ$  в течение 1 часа, отжимают до веса, при котором количество 100%-ного NaOH в щелочной целлюлозе составляет 1,3 моля на 1 моль пропаргилбромида. Реакцию О-алкилирования проводят действием 3-7 молей пропаргилбромида на элементарное звено макромолекулы целлюлозы в среде бензола в интервале температур  $60-120^\circ$  в течение 2-24 час. По окончании реакции продукты тщательно отмывают водой, ацетоном, экстрагируют ацетоном в приборе Сокслета, сушат при  $40^\circ$  и анализируют.

2) 2 г тщательно высущенной целлюлозы заливают 450 мл жидкого аммиака, добавляют 0,86 г металлического натрия и перемешивают до обесцвечивания голубого раствора. К полученному натрий-алкоголяту целлюлозы приливают 4,9 мл пропаргилбромида. Реакцию ведут 12 час. По окончании реакции, после свободного испарения аммиака, продукт промывают водой, ацетоном, экстрагируют, сушат и анализируют на содержание C=C-связей.

Синтез ацетиленидов пропаргилата целлюлозы. Навеску 0,2 г пропаргилата целлюлозы заливают 20 мл аммиачного раствора окиси серебра (получают добавлением раствора аммиака к 2%-ному водно-ацетоновому раствору азотно-кислого серебра до обесцвечивания образующегося мутного раствора) и выдерживают

в темном месте 1—2 суток. Образец тщательно промывают водой, сушат и определяют количество связанного серебра в эфире целлюлозы по Фольгарду.

Синтез простого эфира целлюлозы, содержащего кетогруппу. Навеску 1 г пропаргилата целлюлозы заливают 50 мл водного уксусно-кислого раствора окиси ртути (0,5 г  $Hg(CH_3COO)_2$ ) растворяют в 35 мл воды и 15 мл  $CH_3COOH$ ). Реакцию ведут 6 час. при 70°. Полученный пропаргилат ацетонилцеллюлозы тщательно промывают водой и анализируют на содержание карбонильных групп методом оксимирования. Количество карбонильных групп определяют по содержанию азота в оксime и титрованием фильтрата после выделения оксима.

В заключение выражаем благодарность М. И. Черкашину за ценные советы при обсуждении работы.

### Выводы

1. Синтезирован простой эфир целлюлозы, содержащий тройные углерод-углеродные связи, по реакциям О-алкилирования и нуклеофильного замещения. Максимальная степень замещения синтезированного пропаргилового эфира соответствует значению  $\gamma = 270$ .

2. Исследовано влияние условий проведения реакции на степень замещения эфира целлюлозы.

3. Осуществлен ряд химических превращений пропаргилового эфира целлюлозы, содержащего  $C \equiv C$ -связи. Синтезированы металлы содержащие производные пропаргилового эфира целлюлозы — ацетилениды серебра с максимальным содержанием серебра 46 %. Получен простой эфир целлюлозы, содержащий кетогруппу, — пропаргилат ацетонилцеллюлозы с содержанием ацетонильных групп, соответствующим значению  $\gamma = 45$ .

Московский текстильный  
институт

Поступила в редакцию  
4 V 1965

### ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, Т. А. Макарова, Ж. общ. химии, 21, 1267, 1951.
2. О. К. Иоанидис, Ю. Л. Погосов, Б. И. Айхорджаев, Химия и физико-химия природных и синтетических полимеров, вып. 2, Изд. «Наука», Ташкент, 1964.
3. И. П. Лосев, Е. Б. Тростянская, Тр. IV конф. по высокомолекулярным соединениям, Изд. АН СССР, 1948 г., стр. 133.
4. Г. С. Масайдова, Ю. Г. Кряжев, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., 6, 1540, 1964.
5. Кунтапп, Bull. Soc. Chim., 39, 698, 1926.
6. Дж. Аренс, Успехи органической химии, т. 2, Изд. иностр. лит., 1960, стр. 146.
7. К. Несс, N. Lubitsch, Liebigs Ann. Chem., 507, 62, 1933.
8. Губен-Вейль, Методы органической химии, т. I, Госхимиздат, 1963.

---

### SYNTHESIS OF CELLULOSE ETHERS CONTAINING TRIPLE CARBON-CARBON BONDS

G. S. Masaidova, A. S. Yakunina, L. S. Gal'braikh,  
Z. A. Rogovin

#### Summary

Propargyl cellulose ether was synthesized using O-alkylation and nucleophilic substitution reactions. The maximum degree of substitution of the product corresponds to  $\gamma = 270$ . It was studied the effect of the reaction conditions on the substitution degree of cellulose propargylate. It were carried out some chemical reactions of cellulose propargylate. It were prepared acetylides with silver content up to 46% and cellulose ether with keto-group acetylcellulose propargylate with  $\gamma = 45$ .