

УДК 541.64+661.728.89

СИНТЕЗ БИЦИКЛИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ,  
СОДЕРЖАЩИХ 3,6-АНГИДРОЦИКЛЫ\*Ю. М. Махсудов, Л. С. Гальбрайх, А. И. Поляков,  
З. А. Роговин

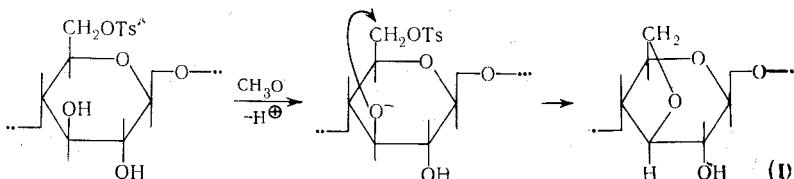
Использование реакции нуклеофильного замещения дает возможность синтезировать новые производные целлюлозы, получение которых другими методами не представляется возможным.

Реакция нуклеофильного замещения может быть осуществлена и внутри одного элементарного звена макромолекулы целлюлозы, без введения новых функциональных групп, при взаимодействии остатков некоторых кислот, входящих в состав неполностью замещенных эфиров целлюлозы, с активизированными (ионизированными) гидроксильными группами с образованием ангидроциклов.

Одним из наиболее распространенных методов синтеза ангидропроизводных моносахаридов является щелочное омыление тозиловых эфиров сахаров [1]. Реже в качестве исходных веществ используют галоидопроизводные сахаров, а также их нитраты и сульфаты.

В литературе имеется большое число работ, посвященных синтезу и исследованию свойств ангидропроизводных моносахаридов и многоатомных спиртов [1—4]. Имеются также отдельные работы, посвященные синтезу ангидропроизводных целлюлозы [5, 6] и амилозы [7]. Однако систематические исследования в этой области до настоящего времени не проводились.

Целью проведенной нами работы, результаты которой излагаются в данной статье, является синтез 3,6-ангидропроизводных целлюлозы на основе 6-O-тозилцеллюлозы. Эта реакция протекает по схеме \*\*:



Образование ангидроцикла является результатом замещения иона  $\text{OTs}^-$  при действии анионоидного кислорода, образующегося в щелочной среде при отщеплении протона от  $\text{OH}$ -группы.

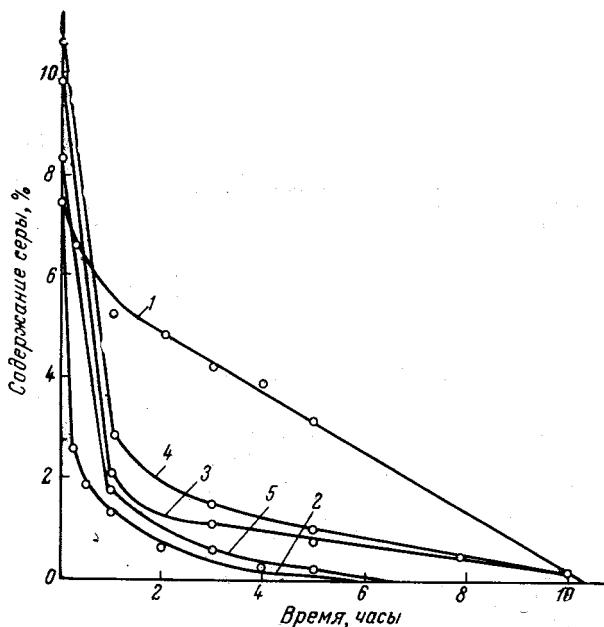
Данные о влиянии продолжительности обработки на количество отщепляемых тозильных групп при обработке тозилатов целлюлозы спиртовым раствором  $\text{KOH}$  приведены на рисунке.

\* 204-е сообщение из серии «Исследование строения и свойств целлюлозы и ее производных».

\*\*  $\text{Ts}^-$  — *n*-толуолсульфонил ( $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2^-$ ).

Как видно из этих данных, при обработке тозилатов целлюлозы различной степени замещения (значение  $\gamma$  от 59 до 109) 10%-ным раствором KOH в абсолютном метаноле полное удаление тозильных групп происходит в течение 10 час.

Для препаратов тозилцеллюлозы, использованных для синтеза 3,6-ангидроцеллюлозы, было определено распределение тозильных групп в



Влияние продолжительности обработки на количество отщепляемых тозильных групп при обработке тозилатов целлюлозы водными и спиртовыми растворами NaOH и KOH:

1 — 2,5 н. водный раствор NaOH, 60°; 2—5 — 10%-ный раствор KOH в абсолютном метаноле; с. з. тозилцеллюлозы:  
1, 2 — 0,59; 3 — 0,95; 4 — 1,09; 5 — 0,70

элементарном звене макромолекулы целлюлозы методом йодирования [8] (табл. 1).

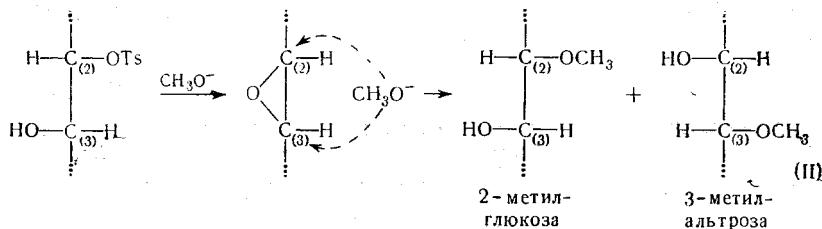
Поскольку в качестве исходного продукта для синтеза 3,6-ангидроцеллюлозы были использованы тозиловые эфиры целлюлозы, полученные

Таблица 1  
Определение распределения тозильных групп в тозилатах целлюлозы методом йодирования

Продукт реакции	Состав тозилцеллюлозы	Содержание, %		Распределение Ts-групп в глюкозном остатке, моли		Состав йодтозилцеллюлозы
		S	J	C <sub>(6)</sub>	C <sub>(2, 3)</sub>	
1	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> (OH) <sub>1,91</sub> (OTs) <sub>1,09</sub>	10,9	33,45	0,80	0,29	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> (OH) <sub>1,91</sub> (OTs) <sub>0,29</sub> J <sub>0,8</sub>
2	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> (OH) <sub>2,0</sub> (OTs) <sub>1,0</sub>	10,15	33,83	0,754	0,246	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> (OH) <sub>2,0</sub> (OTs) <sub>0,246</sub> J <sub>0,754</sub>
3	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> (OH) <sub>2,05</sub> (OTs) <sub>0,95</sub>	9,87	33,38	0,723	0,227	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> (OH) <sub>2,05</sub> (OTs) <sub>0,227</sub> J <sub>0,723</sub>

в условиях, не исключающих частичной этерификации вторичных гидроксильных групп элементарного звена макромолекулы целлюлозы, то наряду с образованием 3,6-ангидроциклов по схеме I может иметь место

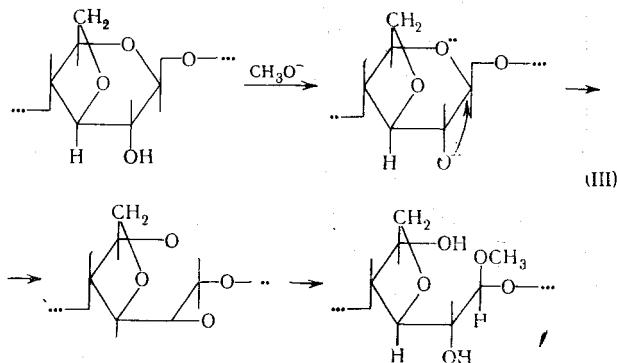
реакция по схеме (II) [5]:



Как видно из приведенной схемы, эта реакция протекает с обращением конфигурации у второго или третьего углеродного атома элементарного звена макромолекулы целлюлозы. Следовательно, наряду с образованием звеньев 3,6-ангидроглюкозы в полимерной цепи могут появляться звенья 3-метилалтрозы и 2-метилглюкозы.

В полученном смешанном полисахариде было определено содержание метоксильных групп, которые могут образовываться при раскрытии 2,3-ангидроцикла по схеме (II). Содержание метоксильных групп в смешанных полисахаридах (продукты (1), (2), (3) составляло 10,75, 10,60, 10,38 % соответственно, в то время как максимальное количество метоксильных групп, образовавшихся при раскрытии 2,3-ангидроциклов, может составить 4,5–5,0 %.

Полученные экспериментальные данные позволяют высказать предположение о раскрытии в условиях омыления тозилцеллюлозы циклической ацетальной связи  $\langle 1,5 \rangle$ , ослабленной вследствие образования бициклической системы, с образованием полуацетального гидроксила. Эта реакция может протекать по схеме:



Очевидно, остатки аглюкона, входящие в состав смешанного полисахарида в результате протекания реакции (III), должны легко отщепляться при действии разбавленных кислот, в то время как метоксильные группы, входящие в состав простого эфира (см. схему (II)), устойчивы к указанной обработке.

Для выяснения положения  $\text{CH}_3\text{O}$ -групп в смешанном полисахариде полученные препараты были обработаны 0,1 н. раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (табл. 2).

Как видно из этих данных,  $\text{CH}_3\text{O}$ -группы, содержащиеся в полученном смешанном полисахариде, не равнозначны по устойчивости к действию разбавленной кислоты при нагревании: часть из них легко омыляется в сравнительно мягких условиях, а ~50 % от общего количества  $\text{CH}_3\text{O}$ -групп не омыляются даже в жестких условиях полного гидролиза смешанного полисахарида.

Наличие значительного числа малоустойчивых к действию разбавленных кислот  $\text{CH}_3\text{O}$ -групп подтверждает в известной степени выдвинтое выше предположение о раскрытии пиранового цикла в условиях синтеза.

ацетальной связи <1,5>, поскольку, как было нами показано, количество концевых гликазидных гидроксилов сравнительно невелико (коэффициент полимеризации смешанного полисахарида  $\sim 300$ ).

Таблица 2

**Влияние продолжительности омыления на содержание  $\text{OSi}_3$ -групп в смешанном полисахариде**

Продукт реакции	Степень замещения исходной тозилцеллюлозы, %	Содержание $\text{OSi}_3$ групп в смешанном полисахариде, %	Содержание $\text{OSi}_3$ -групп после обработки 0,1 н. $\text{H}_2\text{SO}_4$ , %			Содержание $\text{OSi}_3$ групп в продуктах полного гидролиза смешанного полисахарида, %
			1,5 часа	3,0 часа	4,5 часа	
1	109	10,75	8,27	6,02	5,98	5,15
2	100	10,60	7,54	5,87	5,64	4,34
3	95	10,38	6,15	4,95	4,71	3,92

При разрыве ацетальной связи <1,5> в макромолекуле смешанного полисахарида должно возрастать количество гидроксильных групп. Для подтверждения этого предположения было проведено ацетилирование и нитрование продуктов детозилирования тозилцеллюлозы (табл. 3).

Таблица 3

**Ацетилирование и нитрование продуктов детозилирования тозилцеллюлозы**

Продукт реакции	Ацетилирование			Содержание связанный $\text{CH}_3\text{COOH}$ , %, рассчитано для смешанного полисахарида, содержащего только циклические звенья	Нитрование		Содержание азота, %, рассчитано для смешанного полисахарида, содержащего только циклические звенья	
	температура, °C	время	катализатор		время, часы	N, %		
1	25—30	2 часа	$\text{HClO}_4$	38,40		3,0	9,94	8,85
		4 "		44,0				
	60	7 сут.	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	30,65	38,8	6,0	10,10	
		14 "		36,40				
2	60	21 "		41,40				8,40
	60	90 сут.	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	43,64	36,8	4,5	9,12	
3	25—30	6 час.	$\text{HClO}_4$	43,83		9,0	10,05	8,15
		24 "		44,10		3,0	9,48	
	60	42 сут.	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	44,05	35,4	6,0	10,23	

Приложение. Состав ацетилирующей смеси: 60% уксусного ангидрида +40% бензола, модуль 25. Состав нитрующей смеси: 64%  $\text{HNO}_3$ +26%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ +10%  $\text{P}_2\text{O}_5$ , температура 6°, модуль 23.

Как видно из приведенных данных, ацетилирование различных препаратов 3,6-ангидроцеллюлозы в гетерогенной среде в присутствии хлорной кислоты в качестве катализатора, а также в присутствии пиридина приводит к получению ацетатов с более высоким содержанием связанный уксусной кислоты, чем это должно иметь место для смешанного полисахарида, содержащего только циклические звенья. Аналогичные результаты были получены и при нитровании 3,6-ангидроцеллюлозы (табл. 3).

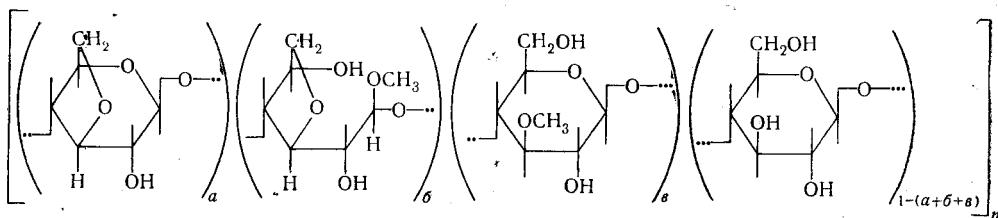
На основании полученных данных о содержании  $\text{CH}_3\text{O}$ -групп, а также о степени этерификации продуктов ацетилирования и нитрования был рассчитан состав смешанных полисахаридов, содержащих наряду с бициклическими звеньями также и звенья 3,6-ангидроглюкозы в открытой форме (табл. 4).

Таблица 4

## Состав смешанных полисахаридов

Продукт реакции	Состав смешанного полисахарида	Содержание $-\text{OCH}_3-$ групп, %		Содержание в продуктах реакции, %		Содержание связанный $\text{CH}_3\text{COOH}$ в продуктах ацетилирования, %		Содержание азота в продуктах нитрования, %	
				C		H			
		найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
1	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2(\text{OH})_{1,902}(\text{O})_{0,7}(\text{OCH}_3)_{0,61}$	10,75	10,89	—	—	—	—	44,00	45
2	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2(\text{OH})_{1,8}(\text{O})_{0,654}(\text{OCH}_3)_{0,6}$	10,60	10,89	45,25	46	39,6	39,6	43,64	43,85
3	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2(\text{OH})_{1,736}(\text{O})_{0,623}(\text{OCH}_3)_{0,59}$	10,38	10,82	47,19	46,79	36,6	36,21	44,10	43,2
								10,10	10,27
								10,05	10,01
								10,23	9,88

Ниже приведена схематическая структурная формула полученного нами смешанного полисахарида:



Наличие в продуктах детозилирования тозиловых эфиров целлюлозы 3,6-ангидроциклов было показано также методом ИК-спектроскопии [9]. В спектре 3,6-ангидроцеллюлозы появляются полосы поглощения 920, 840 и  $800 \text{ cm}^{-1}$ , характерные для гидрофуранольных циклов.

## Экспериментальная часть

Получение монотозилцеллюлозы. Исходным веществом для синтеза тозиловых эфиров целлюлозы служил беленый линтер (хлопковый пух), тозилирование которого осуществлялось по обычной методике [8].

Детозилирование тозилата целлюлозы проводили обработкой кипящим 10%-ным раствором KOH в абсолютном метаноле в течение 1–10 час. при модуле 20.

Ацетилирование и нитрование полученного смешанного полисахарида проводили по методикам, описанным в литературе [5, 10, 11].

## Выводы

1. По реакции внутримолекулярного нуклеофильного замещения обработкой тозиловых эфиров целлюлозы различной степени замещения водными и спиртовыми растворами NaOH и KOH синтезирован смешанный полисахарид, содержащий в макромолекуле элементарные звенья 3,6-ангидроглюкозы. Исследован состав смешанного полисахарида методами исчерпывающего ацетилирования и нитрования.

2. Высказано предположение о разрыве циклической ацетальной связи  $\langle 1,5 \rangle$  в напряженных бициклических звеньях 3,6-ангидроглюкозы в принятых условиях детозилирования. Приведены экспериментальные данные, подтверждающие это предположение.

Московский текстильный  
институт

Поступила в редакцию  
5 VII 1965

## ЛИТЕРАТУРА

1. S. Peat, Advances Carbohydr. Chem., **2**, 37, 1946.
  2. F. G. Newth, Quart. Rev., **13**, 30, 1959.
  3. С. Н. Данилов, И. С. Липашкий, Ж. общ. химии, **21**, 366, 1951.
  4. B. A. Lewis, F. Smith, A. M. Stephen, Methods in Carbohydrate Chemistry, N. Y.—London, vol. 2, 1963, p. 172.
  5. F. Gardner, C. Purves, J. Amer. Chem. Soc., **65**, 444, 1943.
  6. А. А. Лопатенок, Диссертация, 1953.
  7. R. L. Whistler, Higase Susumu, J. Organ. Chem., **26**, 4600, 1961.
  8. Е. Д. Каверзнева, В. И. Иванов, А. С. Салова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1949, 369.
  9. Р. Марупов, В. П. Комар, Р. Г. Жбанков, Ю. М. Махсудов, Г. Н. Смирнова, А. И. Поляков, З. А. Роговин, Прикладная спектроскопия, **3**, 374, 1965.
  10. Справочник по аналитическому контролю в производстве искусственных и синтетических волокон, Гизлэгпром, 1957, стр. 236.
  11. R. L. Mitchell, Industr. and Engng. Chem., **38**, 843, 1946.
- 

## SYNTHESIS OF BICYCLIC CELLULOSE DERIVATIVES CONTAINING 3,6-ANHYDROCYCLES

*Yu. M. Makhsudov, L. S. Gal'braitkh, A. I. Polyakov,  
Z. A. Rogovin*

### Summary

Using the reaction of intramolecular nucleophilic substitution at saponification of cellulose tosylates with different substitution degree ( $\gamma = 95-109$ ) with KOH solution in absolute methanol at the first time it were synthesized bicyclic cellulose derivatives with 3,6-anhydroglucose-unit in molecular chain. The composition of mixed polysaccharide was studied by complete acetilation and nitration methods. The synthesized mixed polysaccharide contain 3,6-anhydroglucose units in open form.