

## ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том АГХ

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 1

1967

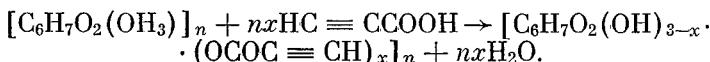
УДК 661.728.8

СИНТЕЗ СЛОЖНОГО ЭФИРА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ,  
СОДЕРЖАЩЕГО ТРОЙНЫЕ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫЕ СВЯЗИ\*Г. С. Масаидова, Л. С. Гальбрейх, В. И. Никитин,  
З. А. Роговин

В последнее время получены некоторые производные целлюлозы, содержащие тройные углерод-углеродные связи. Была показана возможность синтеза привитого сополимера целлюлозы и полидиметилвинилэтинилкарбинола [1], а также простого эфира — пропаргилата целлюлозы [2].

При проведении общего комплекса исследований по синтезу новых производных целлюлозы значительный научный интерес представляет синтез сложного эфира целлюлозы, содержащего тройные углерод-углеродные связи. Нами исследована возможность синтеза такого эфира целлюлозы с пропиоловой кислотой несколькими способами: непосредственным действием пропиоловой кислоты, хлорангидрида пропиоловой кислоты и взаимодействием пропиолата натрия с тозиловым эфиром целлюлозы. Полученные результаты излагаются в данной статье\*\*.

**Синтез пропиолата целлюлозы действием пропиоловой кислоты.** Как известно, синтез сложных эфиров целлюлозы и сильных кислот (серной, муравьиной) может быть осуществлен непосредственным действием этих кислот на целлюлозу. По константам диссоциации пропиоловая кислота ( $K = 1400 \cdot 10^{-5}$ ) близка к серной ( $K = 1200 \cdot 10^{-5}$ ) и муравьиной ( $K = 21,5 \cdot 10^{-5}$ ), поэтому нами была исследована возможность синтеза пропиолата целлюлозы действием пропиоловой кислоты на целлюлозу по схеме:



Целлюлозу (хлопковый пух, вискозный шелк) обрабатывали при 20° в течение 48 час. избытком пропиоловой кислоты (10 молей кислоты на элементарное звено макромолекулы целлюлозы) в присутствии катализатора — *n*-толуолсульфокислоты (35% от веса пропиоловой кислоты). Количество введенных ацильных групп, содержащих тройные углерод-углеродные связи, определяли по бромным числом методом Мак-Иллинея. Полученные результаты приведены ниже:

Концентрация пропиоловой кислоты, %	80	80	98,9	98,9
Наличие катализатора (35% от веса кислоты)	--	+	--	+
Бромное число	0	14,6	0	56,2
Степень этерификации пропиолата целлюлозы (значение γ)	0	18	0	70

\* 214-е сообщение из серии «Исследование строения и свойств целлюлозы и ее производных».

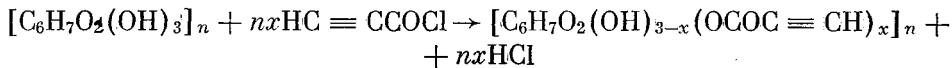
\*\* В работе принимала участие З. Б. Кузенкова.

Как видно из приведенных данных, реакция этерификации без катализатора не может быть осуществлена. Пропиолат целлюлозы со степенью этерификации, соответствующий значению  $\gamma = 70$ , может быть получен при действии на целлюлозу концентрированной кислоты (98,9 %-ной) и только в присутствии катализатора, в частности, *n*-толуолсульфокислоты.

**Синтез пропиолата целлюлозы действием хлорангидрида пропиоловой кислоты.** Хлорангидрид пропиоловой кислоты был получен действием бензольного раствора тионилхлорида на пропиоловую кислоту [3]:



Вследствие низкой устойчивости хлорангидрида выделение его из бензольного раствора не производили, и при синтезе пропиолата целлюлозы использовали раствор хлорангидрида, которым обрабатывали инклюидированный (в бензоле) хлопковый пух. Реакция протекает по схеме:



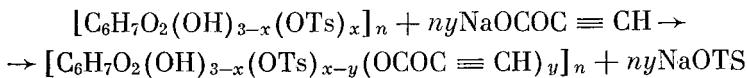
Как видно из данных, приведенных в табл. 1, степень этерификации пропиолата целлюлозы уменьшается с повышением температуры, и при 100° этерификация целлюлозы не имеет места. Это, по-видимому, объясняется увеличением интенсивности побочных реакций при повышении температуры.

Таблица 1

Влияние температуры реакции на степень этерификации пропиолата целлюлозы

Temperatura, °C	Состав пропиолата целлюлозы			рассчитанная по бромным числам	рассчитанная по содержа- нию брома
	бромное число	содержание брома в про- дукте броми- рования, %	степень этерификации пропиолата целлюлозы (значение $\gamma$ )		
20	11,3	10,2	12	12,3	
40	4,6	4,5	4,7	5,0	
60	4,2	3,9	4,2	4,3	
80	3,4	3,2	3,7	4,0	
100	2,3	2,1	2,0	2,1	

**Синтез пропиолата целлюлозы действием пропиолата натрия на тозиловый эфир целлюлозы.** Эта реакция нуклеофильного замещения осуществлялась по схеме:



Было исследовано влияние условий проведения реакции (температуры, продолжительности реакции, количества молей пропиолата на элементарное звено тозилцеллюлозы) на степень этерификации пропиолата целлюлозы. Количество введенных ацильных групп, содержащих  $\text{C} \equiv \text{C}$ -связи, определяли двумя методами: по Мак-Иллинею (бромные числа) и по Шенигеру (количество брома в продукте бромирования). Результаты приведены в табл. 2.

Как видно из приведенных в табл. 2 данных, повышение температуры реакции от 40 до 120° обусловливает увеличение степени замещения эфира по остаткам пропиоловой кислоты. Суммарная степень замещения тозилпропиолата при проведении реакции при повышенных температурах меньше степени замещения исходного тозилата целлюлозы ( $\gamma = 123$ ).

Таблица 2

**Влияние температуры реакции на степень замещения пропиолата целлюлозы  
(Продолжительность реакции 6 час.)**

Темпера- тура, °С	бромное число	содержание брома в про- дукте броми- рования про- пиолата цел- люлозы, %	Состав пропиолата целлюлозы			степень за- мещения то- зилпропиола- та по остат- кам тозиль- ных групп (значение γ)
			степень этерификации пропиолата целлюлозы (значение γ)	рассчитанная по бромным числам	рассчитанная по содержа- нию брома	
40	5,2	5,1	19	12	11,5	111
60	12,2	11,9	26	28	8,7	84
80	19,6	17,2	37	39	8,1	75
100	22,8	19,8	39	40	6,6	56
120	24,6	20,6	41	42	4,3	46

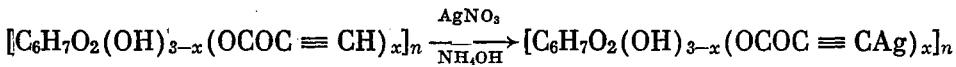
Приимечание. Использовали исходный тозиловый эфир целлюлозы со степенью замещения, равной значению  $\gamma=123$  ( $S=11,2\%$ ).

Эта разница, по-видимому, объясняется одновременным протеканием побочных реакций — образованием 3,6- и 2,3-ангидроциклов.

Увеличение продолжительности реакции с 6 до 40 час. приводит при прочих равных условиях к повышению значения  $\gamma$  с 38 до 58. При увеличении количества этерифицирующего реагента с 4 до 8 молей пропиолата натрия на элементарное звено молекулы тозилцеллюлозы степень замещения тозилпропиолата по остаткам пропиоловой кислоты увеличивается с 0,40 до 0,56 (время реакции 6 час., 80°).

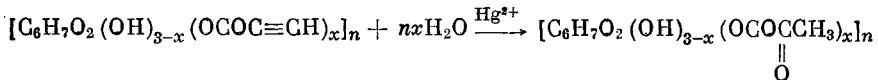
Наличие в молекуле синтезированного нами эфира целлюлозы тройных углерод-углеродных связей дает возможность осуществить ряд последующих превращений этих соединений. Полученные результаты приводятся ниже.

**Синтез производных пропиолата целлюлозы. Ацетилениды пропиолата целлюлозы.** Взаимодействием пропиолатов целлюлозы с аммиачным раствором окиси серебра по схеме:

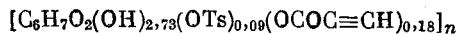


были получены ацетилениды пропиолатов целлюлозы с содержанием серебра от 4,5 ( $\gamma = 10$ ) до 10% ( $\gamma = 50$ ).

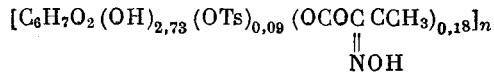
**Эфир целлюлозы с кетокислотой.** При действии на пропиолат целлюлозы водного раствора уксуснокислой ртути по схеме (реакция Кучерова):



получен сложный эфир целлюлозы, содержащий кетогруппу — эфир целлюлозы и пировиноградной кислоты. Для проведения реакции в качестве исходного продукта был взят тозилпропиолат целлюлозы с  $\gamma = 18$  (по остаткам пропиоловой кислоты) состава:

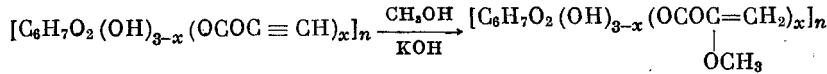


Содержание кетогрупп определяли методом оксимирования. Для продукта оксимирования эфира целлюлозы и пировиноградной кислоты состава:



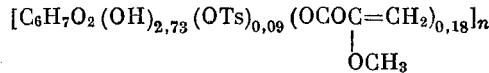
содержание азота, %: рассчитано 1,36; найдено 1,35. Следовательно, в принятых нами условиях реакция образования кетокислоты протекает количественно.

**Синтез а-метоксиакрилата целлюлозы.** Синтез был осуществлен присоединением спиртов по тройной  $C \equiv C$ -связи пропиолата целлюлозы в щелочной среде по схеме (реакция Фаворского):



Для синтеза  $\alpha$ -метоксиакрилата целлюлозы был также использован тозилпропиолат со значением  $\gamma = 18$  (по остаткам пропиоловой кислоты).

Для а-метоксиакрилата целлюлозы состава



содержание метоксильных групп, %: рассчитано 0,46; найдено 0,45.

## **Методическая часть**

Пропиоловая кислота синтезирована окислением пропаргилового спирта трехокисью хрома по методике, описанной в литературе [5] (т. кип.  $65^{\circ}/15\text{ mm}$ ;  $n_D^{20}$  1,4331;  $d_4^{20}$  1,1380). Хлорангидрид пропиоловой кислоты получен действием тионилхлорида на пропиоловую кислоту (1,4 моля  $\text{SOCl}_2$  на 1 моль кислоты).

Синтез пропиолата целлюлозы ацилированием пропиоловой кислотой. 0,5 г целлюлозы (вискозный шелк) обрабатывают 4,8 мл свеже-перегнанной пропиоловой кислоты (98,9%-ной) в присутствии 1,25 г толуолсульфокислоты при 20° в течение 48 час. Продукт реакции растворяется в этерифицирующей смеси, из которой его осаждают эфиром и затем переосаждают из ацетонового раствора.

Синтез пропиолата целлюлозы действием хлорангидрида пропиоловой кислоты. 0,5 г целлюлозы (вискозный шелк, хлопковый шух), инклюдированной в бензоле, обрабатывают расчетным количеством хлорангидрида пропиоловой кислоты (3 моля хлорангидрида на элементарное звено макромолекулы целлюлозы) в присутствии эквимолярного количества пиридина, необходимого для связывания выделяющегося HCl. Реакция протекает в среде абсолютного бензола при 20—100° в течение 2—24 час.; модуль ванны 20. Полученный продукт промывают ацетоном, водой и затем экстрагируют ацетоном.

Синтез пропиолата целлюлозы по реакции нуклеофильного замещения (действием пропиолата  $\text{Na}$  на тозиловый эфир целлюлозы). 1 г тозилцеллюлозы ( $\gamma = 123$ ,  $S = 11,2\%$ ) обрабатывают 1,5, 2,4 и 2,8 г пропиолата натрия (соответствует 4, 6 и 8 молям пропиолата на элементарное звено тозилцеллюлозы) в среде диметилформамида (модуль 50) при 20—120° в течение 6—40 час. При 20—60° реакция протекает в гетерогенной среде, при 80—120° — реакция начинается в гетерогенной среде и заканчивается в гомогенной. Полученный продукт осаждают водой, промывают, сушат и анализируют.

Синтез ацетиленидов проилюстрируем на примере цеплюлозы. 1 г пропиолата цеплюлозы заливают 50 мл аммиачного раствора окиси серебра на 1–2 суток. Затем потемневший образец тщательно отмывают от избытка ионов серебра водой (проба с KI) и определяют содержание серебра по Фольгарду.

Синтез эфира целлюлозы и пирониградной кислоты. 0,5 г тозилпропиолата целлюлозы заливают 50 мл 3%-ного раствора уксуснокислой ртути (подкисленного 2 мл уксусной кислоты) и выдерживают при 60° в течение 6 час., периодически встряхивая. Полученный продукт тщательно отмывают от ионов ртути (проба с KI), сушат и определяют содержание карбонильных групп методом оксимирования.

Синтез  $\alpha$ -метоксиакрилата целлюлозы. 0,2 г тозилпропиолата целлюлозы заливают 25 мл 4%-ного метанольного раствора едкого кали и выдерживают при 60° в течение 6 час. Полученный продукт тщательно отмывают водой, сушат и определяют содержание метоксильных групп.

В заключение выражаем благодарность А. А. Берлину за ценные советы при постановке синтеза и обсуждении результатов данной работы.

## Выводы

1. Впервые осуществлен синтез сложного эфира целлюлозы, содержащего тройные C≡C-связи, действием пропиоловой кислоты, хлорангидрида пропиоловой кислоты и взаимодействием пропиолата натрия с тозиловым эфиром целлюлозы.

2. Полимераналогичными превращениями пропиолата целлюлозы получены ацетилениды пропиолата целлюлозы, а также сложные эфиры целлюлозы и пировиноградной и  $\alpha$ -метоксиакриловой кислот.

Московский текстильный институт  
Институт химии АН ТаджССР

Поступила в редакцию  
30 XI 1965

## ЛИТЕРАТУРА

- Г. С. Масайдова, Ю. Г. Кряжев, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., 6, 1540, 1964.
- Г. С. Масайдова, А. С. Якунина, Л. С. Гальбрайх, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., 8, 865, 1966.
- F. Bohlmann, Chem. Ber., 89, 1276, 1956.
- Т. В. Владимирова, Х. С. Пекер, Л. С. Гальбрайх, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., 7, 786, 1965.
- V. Wolff, Chem. Ber., 86, 735, 1953.

## SYNTHESIS OF CELLULOSE ESTER WITH TRIPLE CARBON-CARBON BONDS

G. S. Masaidova, L. S. Gal'braikh, V. I. Nikitin, Z. A. Rogovin

### S u m m a r y

At the first time it has been synthesized cellulose ester with triple carbon-carbon bonds by action of propiolic acid, its chloride on cellulose and sodium propiolate on cellulose tosyl ester. The effect of the reaction conditions on the esterification degree is studied. By means of polymer analogous reactions it have been obtained acetylenides of cellulose propiolate and esters with ketoacid and  $\alpha$ -methoxyacrylic acid.