

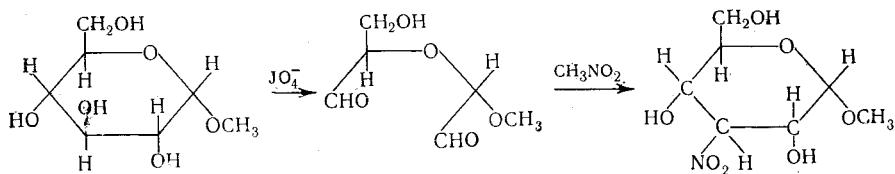
УДК 661.728.89 : 678.01 : 54

**РЕАКЦИЯ КОНДЕНСАЦИИ 2,3-ДИАЛЬДЕГИД-6-О-
ТРИТИЛЦЕЛЛЮЗЫ И 2,3-ДИАЛЬДЕГИДЦЕЛЛЮЗЫ
С *n*-ТОЛИЛГИДРАЗИНОМ ***

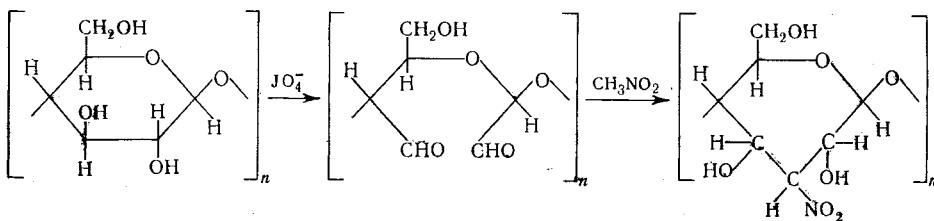
P. Г. Крылова, С. Н. Рядовская, О. П. Голова

В химии углеводов наиболее широко изучены реакции по гидроксильным группам. Реакции, идущие с изменением углеродного скелета, очень редки. Из различных химических превращений углеродного скелета углеводов крайне интересным является разрыв связей C—C реакцией периодатного окисления, а затем восстановление этой связи.

До последнего времени реакция конденсации с нитрометаном 2,4-диальдегидов моносахаридов, получаемых периодатным окислением, была единственным примером обсуждаемого типа превращений глюкопиранозного цикла. Разомкнутый при периодатном окислении пирановый цикл с отщеплением третьего углеродного атома при конденсации с нитрометаном восстанавливается [1]:



Поскольку периодатное окисление целлюлозы проходит без отщепления углеродного атома, при конденсации 2,3-диальдегидцеллюлозы с нитрометаном (если восстановление цикла и произойдет) получится семичленный, а не исходный шестичленный цикл [2]:



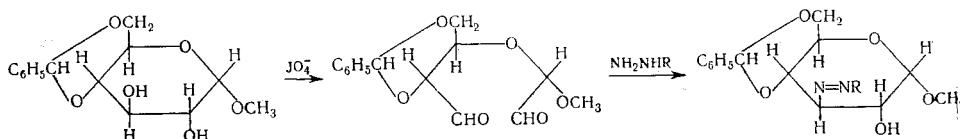
В 1961 г. на моносахариде 4,6-бензилиден-*a*-D-метилглюказиде конденсацией с производными гидразина осуществлено восстановление пирано-

* 1-е сообщение из серии «Новые реакции полисахаридов». Доложено на XIII Научной конференции ИВС АН СССР 23 марта 1966 г. в Ленинграде.

Состав и характеристика

Продукт окисления	Поглощено NaJO, моль/моль	Продукт конденсации	Содержание азота, % (вы- числено/наи- дено)	Формазанная реакция
$C_6H_7O_2(OH)_{0,2}(O)_{1,6}[OC(C_6H_5)_3]_{1,2}$	0,8	$C_6H_7O_2(OH)(N=NC_6H_4CH_3)_{0,8}[OC(C_6H_5)_3]_{1,2}$ фактически получен $C_6H_7O_2(OH)_{0,8}(O)_{0,4}(N=NC_6H_4CH_3)_{0,8}[OC\cdot(C_6H_5)_3]_{1,2}$	$\frac{4,28}{3,17}$	Нет
$C_6H_7O_2(OH)_{0,84}(O)_{1,24}[OC(C_6H_5)_3]_{0,92}$	0,62	$C_6H_7O_2(OH)_{1,46}(N=NC_6H_4CH_3)_{0,82}[OC\cdot(C_6H_5)_3]_{0,92}$	$\frac{3,87}{3,79}$	Нет
$C_6H_7O_2(OH)_{0,08}(O)_{2}[OC(C_6H_5)_3]_{0,92}$	1	$C_6H_7O_2(OH)_{1,08}(N=NC_6H_4CH_3)[OC(C_6H_5)_3]_{0,92}$	$\frac{5,75}{5,79}$	Нет
$C_6H_7O_2(OH)_{0,07}(O)_{1,88}[OC(C_6H_5)_3]_{1,07}$	0,93	$C_6H_7O_2(OH)(N=NC_6H_4CH_3)_{0,95}[OC(C_6H_5)_3]_{1,07}$ фактически получен $C_6H_7O_2(OH)_{0,77}(O)_{0,46}(N=NC_6H_4CH_3)_{0,77}[OC\cdot(C_6H_5)_3]_{1,07}$	$\frac{5,04}{4,09}$	Нет
$C_6H_7O_2(OH)_{1,2}(O)_{1,8}$	0,9	$C_6H_7O_2(OH)_{1,2}(O)_{0,8}(=N-NHC_6H_4CH_3)_{0,8}$ фактически получен $C_6H_7O_2(OH)_{1,2}(O)_{0,4}(=N-NHC_6H_4CH_3)_{1,4}$	$\frac{10,24}{12,95}$	Хара- ктер- ная
$C_6H_7O_2(OH)(O)_{2}$	1	$C_6H_7O_2(OH)(O)(=N-NHC_6H_4CH_3)$ фактически получен $C_6H_7O_2(OH)(O)_{0,8}(=N-NHC_6H_4CH_3)_{1,2}$	$\frac{10,60}{12,04}$	Хара- ктер- ная

вого цикла после его разрыва при периодатном окислении, которое в присутствии 4,6-бензилиденовой защиты проходит без удаления углеродного атома [3]:



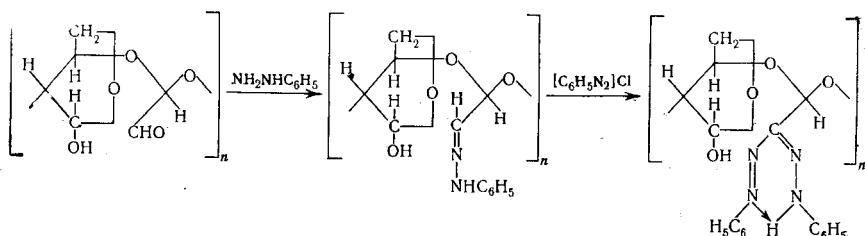
Найти возможность проведения данной реакции на 2,3-диальдегидцеллюзах представляет большой теоретический интерес с точки зрения изучения строения глюкопиранозного звена целлюлозы, и взаимного влияния атомов в нем. Эта реакция имеет также и практический интерес, так как представила бы единственную возможность ввести к третьему углеродному атому глюкопиранозного звена целлюлозы заместитель, отличный от гидроксила.

Реакция конденсации с фенилгидразином 2,3-диальдегидов различных полисахаридов: целлюлозы, крахмала, альгиновой кислоты и других хорошо известна [4–6]. Образованием яркоокрашенных формазановых производных при воздействии диазотированного анилина на продукты

продуктов

Новые характеристики полисахаридов в ИК-спектре, см ⁻¹	Цвет	Продукты восстановления	Содержание общего азота, % (вычислено/ найдено)	ИК-спектр, 820 1260 1520 1620 см ⁻¹	Цвет
820 1260 1520 1620	Желтый	$C_6H_7O_2(OH)_{1,46}(NH_2)_{0,42}[OC\cdot(C_6H_5)_3]_{0,92}$	$\frac{2,26}{1,55}$	Значительно слабее, чем в спектрах продуктов конденсации	Слабо-зеленоватый Почти бесцветный
			$\frac{2,26}{2,15}$		
			$\frac{2,26}{1,93}$		
То же	То же				
То же	То же	$C_6H_7O_2(OH)_{0,77}(HOH)_{0,46}\cdot(NH_2)_{0,7}[OC(C_6H_5)_3]_{1,07}$	$\frac{2,34}{2,18}$	$\frac{0,62}{0,62}$	Слабо-желтый
То же	Оранжевый	$C_6H_7O_2(OH)_{1,2}(HOH)_{0,4}(-N-NHC_6H_4CH_3)_{1,4}$	$\frac{12,73}{12,99}$	$\frac{0,52}{0,53}$	Как в продукте конденсации
То же	То же	$C_6H_7O_2(OH)(HOH)_{0,8}(-N-N\cdot H C_6H_4CH_3)_{1,2}$	$\frac{11,74}{11,97}$	То же	То же

конденсации показано, что продукты конденсации являются гидразонами [7]:



Можно было думать, что такое направление реакции имеет место вследствие того, что одна из альдегидных групп находится в полуацетальной связи с гидроксильной группой у шестого углеродного атома [8, 9].

Мы предположили, что, защитив первичную гидроксильную группу тритиевой группой, т. е. исключив возможность альдегидной группы образовывать полуацетальную связь, можно будет изменить направление реакции конденсации 2,3-диальдегидцеллюзы с арилгидразинами в сторону протекания реакции с восстановлением связи C₂—C₃ в пиранозном цикле и образования арилазогруппы у третьего углеродного атома и гидроксильной группы у второго.

Предварительную подготовку целлюлозы и реакцию тритирирования проводили по описанной методике [10]. Окисление 2,3-гликоловой группировки в 6-O-тритицеллюзах проводили 0,1—0,5 M раствором периода натрия при 2—4-кратном избытке окислителя, при 20—25°.

Для проведения реакции конденсации были взяты образцы 2,3-диальдегид-6-O-тритицеллюз различной степени окисления, охарактеризованные поглощением 0,60—1 моль периода натрия на 1 моль глюкопиранозного звена целлюлозы (см. таблицу).

Одновременно в тех же условиях реакцию конденсации проводили на 2,3-диальдегидцеллюзах.

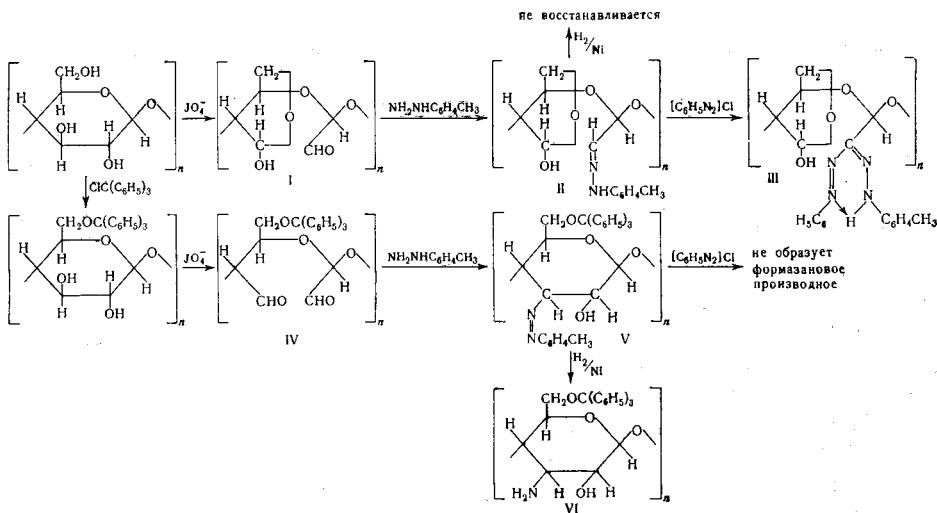
Для проведения реакции конденсации был применен *n*-толилгидразин, так как донорные заместители в бензольном ядре арилгидразина облегчают по сравнению с фенилглюкозидом реакцию конденсации с восстановлением связи C₂—C₃ и ускоряют реакцию восстановления полученного арилазосоединения в соответствующий амин [11]. Конденсацию вели при мольном соотношении углевод : *n*-толилгидразин : ацетат натрия = 1 : 2 : 4 в смеси пиридина : вода (4 : 1), модуле 1 : 20, при комнатной температуре в течение 24 час. Продукты конденсации характеризовали содержанием азота, формазанной реакцией, ИК-спектром (см. таблицу). По содержанию азота можно видеть, что в исследуемых условиях реакции каждое окисленное звено 6-O-тритицеллюзы реагирует с не более, чем одной молекулой *n*-толилгидразина; в 2,3-диальдегидцеллюзах в некоторых элементарных звеньях обе альдегидные группы вступают в реакцию конденсации. Азотсодержащая группа в продукте конденсации 2,3-диальдегидцеллюзы, в отличие от продукта конденсации 2,3-диальдегид-6-O-тритицеллюзы, обнаруживает характерную формазанную реакцию. Таким образом, продукт конденсации 2,3-диальдегидцеллюзы является *n*-толилгидразоном диальдегидцеллюзы, а продукт конденсации 2,3-диальдегид-6-O-тритицеллюзы является 3-дезокси-3-*n*-толилазо-6-O-тритицеллюзой. Введение азотсодержащих групп, резко отличающихся по своему химическому поведению, вызывает, однако, одинаковые изменения в ИК-спектрах.

Характерной реакцией азогруппы является реакция восстановления, которая проходит с обесцвечиванием продуктов. Реакцию восстановления проводили в диоксановом растворе на Ni-Ренея, при 90° и давлении водорода 150—170 at. Продукты восстановления были охарактеризованы содержанием общего азота, ИК-спектрами и содержанием подвижного водорода (см. таблицу).

В реакции восстановления азотсодержащие группы продуктов конденсации 2,3-диальдегид-6-O-тритицеллюзы и 2,3-диальдегидцеллюзы, как и в реакции с диазотированным анилином, проявляют себя совершенно различно. При восстановлении продукта конденсации 2,3-диальдегид-6-O-тритицеллюзы наблюдается характерное для реакции ослабление окраски раствора и твердого продукта от ярко-желтой до едва заметной, понижение содержания азота в соответствии с восстановлением азогруппы в аминогруппу, значительное ослабление характерных полос поглощения, появившихся в ИК-спектрах при реакции конденсации. При восстановлении продуктов конденсации 2,3-диальдегидцеллюзы содержание азота, окраска раствора и твердого вещества и ИК-спектры не изменяются.

Полученные экспериментальные данные позволяют заключить, что присутствие свободной первичной гидроксильной группы оказывает существенное влияние на направление реакции конденсации 2,3-диальдегидцеллюзы с *n*-толилгидразином. Так как альдегидная группа у третьего углеродного атома, как полагают [8, 9], находится в полуацетальной связи с первичной гидроксильной группой, продуктом конденсации 2,3-диальдегидцеллюзы I является гидразон диальдегидцеллюзы II, образующий с диазотированным анилином ярко-красное формазановое производное III. Блокировкой первичной гидроксильной группы тритиевой

группой нам удалось изменить направление конденсации 2,3-диальдегидной группировки с *n*-толилгидразином в сторону восстановления C₂—C₃ связи. Продуктом конденсации 2,3-диальдегид-6-O-тритицеллюлозы IV является 3-дезокси-3-*n*-толилазо-6-O-тритицеллюлоза V, при восстановлении которой получается 3-дезокси-3-амино-6-O-тритицеллюлоза VI.



Таким образом, на 6-тритиоловом производном одного из распространенных полисахаридов — целлюлозе осуществлена новая реакция, позволяющая избирательно ввести арилазо- и аминозаместители к третьему углеродному атому глюкопиранозного элементарного звена.

Дальнейшее изучение строения и свойств получаемых продуктов и условий реакции, влияющих на восстановление C₂—C₃-связи в продукте периодатного окисления 6-O-тритицеллюлозы при конденсации с *n*-толилгидразином, продолжается.

Экспериментальная часть

Периодатное окисление 6-O-тритицеллюлозы и целлюлозы. Для получения 2,3-диальдегид-6-O-тритицеллюлозы состава C₆H₇O₂(OH)_{0,2}(O)_{1,6}·[OC(C₆H₅)₃]_{0,2} 0,8398 г тритицеллюлозы с γ = 129 заливали 20 мл 0,5 M NaJO₄. Окисление до поглощения 0,68 молей NaJO₄ на 1 моль глюкопиранозного звена продолжалось 11 суток; контроль за расходом периодата натрия вели титрованием 0,1 M Na₂S₂O₃ по опубликованной методике [12]. По окончании окисления диальдегид тщательно отмывали водой и хранили в воде, защищенным от света.

Для получения 2,3-диальдегид-6-O-тритицеллюлозы состава C₆H₇O₂(OH)_{0,84}(O)_{1,24}·[OC(C₆H₅)₃]_{0,92} 3,8400 г тритицеллюлозы γ = 92 заливали 100 мл 0,2 M NaJO₄; окисление до поглощения 0,62 молей длилось 34 суток.

2,3-Диальдегид-6-O-тритицеллюлоза состава C₆H₇O₂(OH)_{0,08}(O)₂[OC(C₆H₅)₃]_{0,92} получена в условиях предыдущего опыта за исключением того, что тритицеллюлозу перед окислением обрабатывали метиламином (для ускорения окисления); окисление до поглощения 1,03 молей NaJO₄ на 1 моль глюкопиранозного звена целлюлозы длилось 62 суток.

2,3-Диальдегид-6-O-тритицеллюлоза состава C₆H₇O₂(OH)_{0,07}(O)_{1,88}[OC(C₆H₅)₃]_{1,07} получена следующим образом: 2,4000 г тритицеллюлозы с γ = 1,07 заливали 50 мл 0,5 M NaJO₄; окисление до поглощения 0,93 молей NaJO₄ на 1 моль глюкопиранозного звена длилось 75 суток. Концентрация периодата натрия в холостом опыте на протяжении всего этого времени оставалась неизменной.

Для получения 2,3-диальдегидцеллюлозы состава C₆H₇O₂(OH)_{1,2}(O)_{1,8} и C₆H₇O₂·(OH)(O)₂ 1,6194 г хлопковой целлюлозы, предварительно обработанной по стандартной методике Корея и Грея, заливали 200 мл 0,1 M NaJO₄; окисление до предельного поглощения длилось 11 суток.

Реакция конденсации 2,3-диальдегидцеллюлозы и 2,3-диальдегид-6-O-тритицеллюлозы с *n*-толилгидразином. 1—2 г 2,3-диальдегид-6-O-тритицеллюлозы и 2,3-диальдегидцеллюлозы растворяли в пиридине (16—36 мл); в профильтрованный раствор диальдегида вливали приготовленный раствор солянокислого *n*-толилгидразина (2-кратный избыток, считая на количество окисленных глюкопиранозных звеньев) и ацетата натрия (2-кратный избыток, считая на толилгидразин) в таком количестве воды, чтобы общий объем растворителей обеспечивал

чивал модуль 1 : 20 и соотношение пиридин : вода 5 — 4 : 1; иногда при добавлении раствора *n*-толилгидразина сразу выпадал желтый осадок. Реакцию продолжали 24 часа при энергичном взбалтывании при комнатной температуре, в темноте. По окончании реакции, реакционную смесь выливали в ледяную воду (300—500 мл). Выпавший желтый твердый осадок отфильтровывали на воронке Бюхнера, многократно промывали водой и спиртом. Промывку спиртом продолжали до бесцветных промытых вод. В спирте растворялось до 10—20% вещества. Выход отмытого продукта конденсации составлял 81—89%. Продукт конденсации дважды — трижды переосаждали из раствора в хлороформе петролейным эфиром, сушили и определяли содержание азота, ИК-спектр, формазанную реакцию.

Формазанную реакцию параллельно проводили на фенилгидразоне галактозы и продукте конденсации 2,3-диальдегид-4,6-бензилиден-*α-D*-метилглюкозиде с *n*-толилгидразином.

Восстановление продуктов конденсации. 0,3—0,8 г продукта конденсации растворяли в 3—8 мл диоксана. Раствор вливали в ампулы емкостью 20 мл, в которых содержалось необходимое количество катализатора (никеля Ренея в диоксане); добавляли 0,01—0,02 мл 20%-ного NaOH; ампулы помещали во вращающийся автоклав емкостью 0,5—1 л. Восстановление вели при 90°, давлении водорода 150—170 ат в течение 10—35 час. до прекращения изменения окраски раствора от желтой до светло-зеленоватой. Параллельно восстановление проводили на продукте конденсации 2,3-диальдегид-4,6-бензилиден-*α-D*-метилглюкозида.

По окончании восстановления растворы отделяли от катализатора и упаривали в вакууме. Полученные продукты дважды переосаждали из хлороформенных растворов петролейным эфиром, сушили и анализировали. Определяли содержание общего азота, подвижного водорода и ИК-спектры. Выход дважды переосажденного продукта до 60%.

Выводы

1. Показано, что присутствие свободной первичной гидроксильной группы в 2,3-диальдегидцеллюзах оказывает существенное влияние на направление реакции конденсации с *n*-толилгидразином. Продуктом конденсации 2,3-диальдегидцеллюзы является гидразон. Продуктом конденсации 2,3-диальдегид-6-O-тритилцеллюзы является арилазопроизводное.

2. Впервые синтезирована 3-дезокси-3-толилазо-6-O-тритилцеллюзона полного и частичного замещения.

3. Впервые синтезирована 3-дезокси-3-амино-6-O-тритилцеллюзона частичного замещения ($\gamma = 60 \div 70$).

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
18 III 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. H. H. Baer, H. O. L. Fischer, J. Amer. Chem. Soc., 81, 5184, 1959.
2. З. И. Кузнецова, В. С. Иванова, Н. Н. Шорыгина, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1962, 2087.
3. R. D. Guthrie, R. F. Johnson, J. Chem. Soc., 1961, 4166.
4. E. L. Jackson, C. S. Hudson, J. Amer. Chem. Soc., 59, 2049, 1937.
5. W. C. Barritt, P. W. D. Mitchell, J. Chem. Soc., 1953, 3610; 1953, 3631; 1954, 4020.
6. W. C. Barritt, I. E. McCormick, P. W. D. Mitchell, J. Chem. Soc., 1954, 3692.
7. L. Mester, J. Amer. Chem. Soc., 77, 5452, 1955.
8. L. Mester, E. Moczar, Chem. and Chem. Industr., 1957, 761.
9. Р. Г. Жбанков, Инфракрасные спектры целлюлозы и ее производных, изд. «Наука и техника», Минск, 1964.
10. R. L. Whistler, Methods in Carbohydrate Chemistry, v. 3, 1963, p. 327.
11. G. I. F. Chittenden, R. D. Guthrie, J. Chem. Soc., 1963, 3658.
12. G. Goldfinger, H. Mark, S. Siggia, Industr. and Engng. Chem., 35, 1083, 1943.

THE CONDENSATION REACTION OF 2,3-DIALDEHYDE-6-O-TRITYLCELLULOSE AND 2,3-DIALDEHYDOCELLULOSE WITH *p*-TOLYLHYDRAZINE

R. G. Krylova, S. N. Ryadovskaya, O. P. Golova
Summary

It has been shown that the direction of the condensation reaction of 2,3-dialdehyde-cellulose containing free primary hydroxyl groups with *p*-tolylhydrazine is different from that of 2,3-dialdehyde-6-O-tritylcellulose. The condensation product of 2,3-dialdehydecellulose gives a formazan with diazotized aniline and is not reduced: a nitrogen content, a colour and infrared spectrum does not change under reduction. So the reaction product is hydrazone.

The condensation products of 2,3-dialdehyde-6-O-tritylcellulose does not give a formazan and are reduced with changing a nitrogen content according to the reduction reaction of arylazogroup into amine one, changing colour from bright yellow to green and infrared spectrum. So the reaction product is 3-deoxy-3-*p*-tolylazo-6-O-tritylcellulose.

By reduction 3-deoxy-3-*p*-tolylazo-6-O-tritylcellulose 3-deoxy-3-amino-6-O-tritylcellulose of different degree of substitution is produced.