

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ
1967

Том (A) IX

№ 8

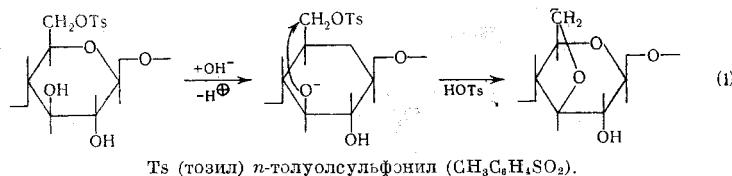
УДК 661.728.8:678.01:54

**СИНТЕЗ 3,6-АНГИДРОПРОИЗВОДНЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ
ОМЫЛЕНИЕМ ТОЗИЛОВОГО ЭФИРА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ
ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ ЩЕЛОЧЕЙ***

Ю. М. Махсудов, Л. С. Гальбрейх, З. А. Роговин

В предыдущих работах [1, 2] был описан синтез бициклических производных целлюлозы, содержащих в элементарном звене макромолекулы 3,6-ангидроцикла, омылением тозилатов и тозилацетатов целлюлозы спиртовыми растворами щелочей. В ангидропроизводных целлюлозы, полученных этим методом, α -окисные циклы, образовавшиеся в результате отщепления вторичных сульфонилоксигрупп, раскрывались CH_3O -ионом с образованием метиловых эфиров смешанного полисахарида. В отличие от этих соединений продукт омыления тозилата целлюлозы водной щелочью должен представлять собой смешанный полисахарид, содержащий только элементарные звенья 3,6-ангидроглюкозы, глюкозы и альтрозы (при раскрытии α -окисных циклов с обращением конфигурации).

В этой статье приведены экспериментальные данные** о синтезе 3,6-ангидроцеллюлозы омылением тозилатов целлюлозы водными растворами щелочей по схеме



Как известно, при тозилировании имеет место этерификация как первичных, так и частично вторичных групп OH элементарного звена макромолекулы целлюлозы. Очевидно, что для правильной оценки результатов, получаемых при последующем омылении тозиловых эфиров целлюлозы, необходимо определить распределение тозильных групп. Для этого синтезированные препараты тозилцеллюлозы были подвергнуты йодированию [3].

Как видно из табл. 1, в качестве исходного соединения были использованы тозилаты целлюлозы, содержащие тозильные группы как у первичного, так и у вторичных углеродных атомов элементарного звена, вследствие чего омыление должно сопровождаться образованием в качестве побочного продукта 2,3-ангидроциклов [4].

Синтез 3,6-ангидроцеллюлозы был осуществлен омылением тозилатов целлюлозы водным раствором KOH. Было исследовано влияние продолжи-

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

** Экспериментальная часть работы выполнена при участии С. А. Хусяиновой.

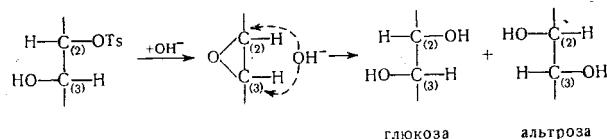
тельности обработки на количество отщепляемых тозильных групп. Полученные данные приведены на рис. 1. Как видно из рис. 1, при обработке тозилатов целлюлозы различной степени замещения (от 0,986 до 1,19) 10%-ным водным раствором KOH полное удаление тозильных групп (как первичных, так и вторичных) происходит в течение 18—24 час.

Таблица 1

Определение распределения тозильных групп в тозилатах целлюлозы методом иодирования

Продукт реакции	Состав тозилцеллюлозы	Содержание,%		Распределе- ние групп Ts в глю- козном ос- татке, моли	Состав иодтозилцеллюлозы
		S	I		
		C ₍₆₎	C _(2,3)		
1	C ₆ H ₇ O ₂ (OH) _{2,014} (OTs) _{0,986}	10,05	37,8	0,827	0,159 C ₆ H ₇ O ₂ (OH) _{2,014} (OTs) _{0,159} I _{0,827}
2	C ₆ H ₇ (OH) _{1,99} (OTs) _{1,01}	10,20	38,6	0,850	0,160 C ₆ H ₇ O ₂ (OH) _{1,99} (OTs) _{0,16} I _{0,850}
3	C ₆ H ₇ O ₂ (OH) _{1,81} (OTs) _{1,19}	11,11	38,8	0,932	0,258 C ₆ H ₇ O ₂ (OH) _{1,81} (OTs) _{0,258} I _{0,932}

Выше уже указывалось, что наряду с образованием 3,6-ангидроциклов по схеме (1) может происходить побочная реакция образования 2,3-ангидроциклов и последующего их раскрытия:



В работе [5] было показано, что из-за сравнительно невысокой нуклеофильности иона OH⁻ часть 2,3-ангидроциклов не раскрывается в условиях

Таблица 2

Результаты анализа продуктов взаимодействия
метилата натрия с ангидропроизводными целлюлозы

Продукт реакции	Состав смешанного полисахарида, содержащего ангидроциклы				Время обработ- ки, часы	Содержание OCH ₃ после обработки CH ₃ ONa, %				
	количество ангидроцик- лов на эле- ментарное звено *		суммарная формула смешанного полисахарида	вычис- лено **						
	3,6-	2,3-								
2	0,69	0,16	C ₆ H ₇ O ₂ (O _{<3,6>}) _{0,69} (O _{<2,3>}) _{0,16} (OH) _{1,46}	24	3,26	1,23				
3	0,674	0,248	C ₆ H ₇ O ₂ (O _{<3,6>}) _{0,674} (O _{<2,3>}) _{0,248} (OH) _{1,156}	48	5,16	1,19				
				24	1,39					
				48	1,30					

* Рассчитано с учетом данных иодирования: так, для тозилата целлюлозы с $\gamma = 101$ значение γ по тозильным группам после иодирования равно 16. Количество первичных тозильных групп: $101 - 16 = 85$. Поскольку в звеньях, содержащих две тозильные группы, может происходить образование 2,3-ангидроциклов, минимальное количество 3,6-ангидроциклов должно составлять $(0,85 - 0,16) = 0,69$ на элементарное звено.

** Рассчитано, исходя из предположения, что все 2,3-ангидроциклы в условиях синтеза не раскрываются.

воднощелочной обработки. Поэтому в полученном смешанном полисахариде было определено количество 2,3-ангидроциклов, не раскрывающихся в условиях синтеза 3,6-ангидропроизводных целлюлозы, путем обработки

продуктов реакции метилатом натрия [5]. Полученные данные приведены в табл. 2.

Как видно из приведенных данных, количество не раскрывающихся 2,3-ангидроциклов составляет 25,2—36,5 % от теоретически возможного.

Согласно литературным данным [6], при омылении вторичных тозилатов целлюлозы наряду с образованием 2,3-ангидроциклов протекает ряд побочных реакций. Основными конкурирующими реакциями в процессе нуклеофильного замещения являются реакции отщепления, протекающие с образованием карбонильных групп и двойных связей [5].

Методом оксимирования [7] было показано, что продукт, полученный при омылении тозилатов целлюлозы, не содержит карбонильных групп. Этот результат согласуется с данными, приведенными в работе [8]. Нами было также определено содержание двойных связей методом бромирования [9]. При бромировании соединения 2 в течение трех суток, проведенном по методу Мак-Иллинея, было найдено, что бромное число этого соединения равно 3,5. Проведенный расчет показывает, что около 19,7 % общего количества вторичных тозильных групп, содержащихся в исходном тозиловом эфире целлюлозы, отщепляется с образованием двойных связей.

Таким образом, в реакции внутримолекулярного нуклеофильного замещения и побочных реакциях принимает участие 56,2 % от общего количества вторичных тозильных групп.

При качественной хроматографии на бумаге продуктов гидролиза синтезированных смешанных полисахаридов не было обнаружено пятен, соответствующих альтрозе (альтразану). Это позволяет сделать вывод о том, что в принятых условиях реакции 43,80 % вторичных тозильных групп омыляется до гидроксильных с восстановлением исходной конфигурации звеньев глюкопиранозы, что согласуется с данными работы [8].

Нами было определено соотношение 3,6-ангидроглюкозы и глюкозы в синтезированном смешанном полисахариде методом количественной хроматографии на бумаге. Препараты 3,6-ангидропроизводных целлюлозы были подвергнуты полному гидролизу [8]. Полученную смесь сахаров подвергали хроматографическому разделению в системах: бутанол — этанол — вода (40 : 11 : 19), этил-ацетат — пиридин — вода (2 : 1 : 2), бутанол — уксусная кислота — вода (4 : 1 : 5), бутанол — пиридин — вода (6 : 4 : 3); бумага ватман № 3, проявитель AgNO_3 и NaOH . В качестве свидетелей на хроматограмму наносили растворы глюкозы и 3,6-ангидроглюкозы, синтезированной нами по методике, приведенной в литературе для 3,6-ангидрогалактозы [10]. На хроматограммах, полученных в указанных выше системах, были получены четкие пятна глюкозы и

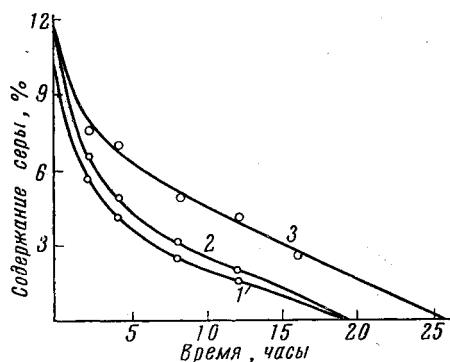


Рис. 1. Влияние продолжительности обработки на количество отщепляемых тозильных групп при обработке тозилатов целлюлозы 10%-ным водным раствором KOH

Степень замещения тозилцеллюлозы: 1 — 0,986; 2 — 1,01; 3 — 1,49

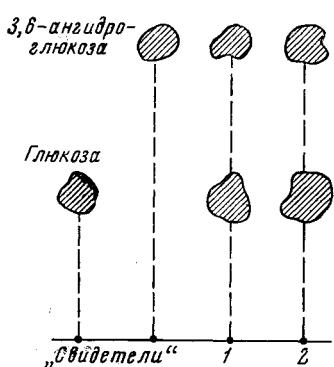


Рис. 2. Хроматограмма продуктов гидролиза смешанного полисахарида, содержащего звенья 3,6-ангидро-D-глюкозы (точки 1 и 2)

На хроматограмму наносили растворы глюкозы и 3,6-ангидроглюкозы, синтезированной нами по методике, приведенной в литературе для 3,6-ангидрогалактозы [10]. На хроматограммах, полученных в указанных выше системах, были получены четкие пятна глюкозы и

3,6-ангидроглюкозы (см. рис. 2). Разделение смеси сахаров при количественной хроматографии проводили

в системе бутанол — уксусная кислота — вода (4 : 1 : 5).

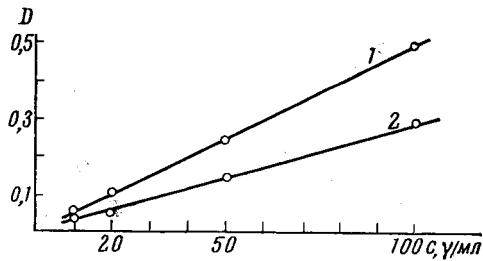
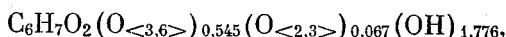


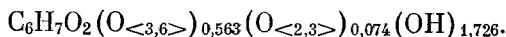
Рис. 3. Калибровочные кривые для определения сахаров анtronовым реагентом:

1 — глюкоза, 2 — 3,6-ангидро-D-глюкоза; D — оптическая плотность, c — концентрация исследуемого раствора

смешанного полисахарида, содержащего 3,6- и 2,3-антидроциклы для продукта 2



для продукта 3



Синтезированные ангидропроизводные целлюлозы были подвергнуты исчерпывающему ацетилированию и нитрованию [4, 12]. Полученные данные, а также данные элементарного анализа смешанного полисахарида приведены в табл. 3.

Таблица 3

Состав продуктов ацетилирования и нитрования смешанного полисахарида, содержащего 3,6-антидроциклы

Продукт реакции	Состав смешанного полисахарида								Нитрование	
	содержание, %				суммарная формула	Ацетилирование				
	с		н			содержание связанный CH_3COOH , %				
	найдено	вычис-лено	найдено	вычис-лено		найдено	вычис-лено	найдено	вычис-лено	
2	46,70	47,68	5,98	5,81	$\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{O}_{<3,6>})_{0,545}(\text{O}_{<2,3>})_{0,067}(\text{OH})_{1,776}$	48,80	49,31	11,50	11,23	
3	46,30	47,80	5,70	5,80	$\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{O}_{<3,6>})_{0,567}(\text{O}_{<2,3>})_{0,074}(\text{OH})_{1,726}$	48,70	48,75	11,50	11,27	

Приложение. Состав ацетилирующей смеси: 60% уксусного ангидрида + 40%, бензола. Катализатор — HClO_4 (1% от веса полисахарида). Модуль 25; условия реакции: 25–30°, 24 часа. Состав нитрующей смеси: 64% HNO_3 + 26% H_3PO_4 + 10% P_2O_5 . Температура 6°, модуль 25; продолжительность — 6 час.

Данные элементарного анализа, а также результаты, полученные при ацетилировании и нитровании, подтверждают состав смешанного полисахарида, содержащего элементарные звенья 3,6-ангидроглюкозы, установленный методом количественной хроматографии. Некоторые различия между рассчитанным теоретически содержанием связанный CH_3COOH и экспериментально найденным могут быть объяснены наличием звеньев, содержащих двойные связи.

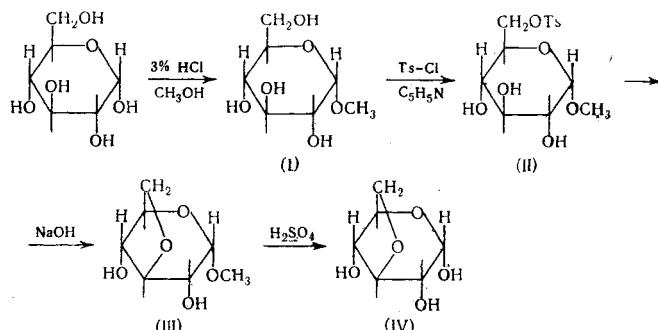
* Поскольку суммарное содержание сахаров (3,6-ангидроглюкозы и глюкозы), определенное в элюате, составляет около 90% от количества сахаров, нанесенных на бумагу, при составлении суммарных формул потеря при элюировании каждого из сахаров были отнесены к 3,6-ангидроглюкозе и глюкозе пропорционально их весовой доле в элюате. Для упрощения в формуле не приведены данные о количестве звеньев, содержащих двойные связи ($\sim 0,03$ на элементарное звено).

Наличие в продуктах детозилирования тозиловых эфиров целлюлозы 3,6-ангидроциклов было показано также методом ИК-спектроскопии [13]. В спектре 3,6-ангидроцеллюлозы появляются полосы поглощения 920, 840 и 800 см^{-1} , характерные для гидрофурановых (γ -окисных) циклов.

Методическая часть

Монотозилцеллюлозу получали по методике Гесса и Любича [14]. В качестве исходного материала для тозилирования применяли хлопковый пух, подвергнутый активации (обработке 10%-ным раствором NaOH, отмытие щелочи водой, затем метиловым спиртом и пиридином).

Синтез 3,6-ангидро-D-глюкозы осуществляли по схеме:



α -Метил-D-глюкопиранозид (I) синтезировали по методике [15]. Полученный сырой продукт I перекристаллизовывали из этилового спирта; I имел т. пл. 163—164°. Содержание OCH₃, %: найдено 16,15; вычислено, %: 15,93. При хроматографическом разделении на бумаге (бутанол — уксусная кислота — вода (4 : 1 : 5)) в I обнаружены лишь следы глюкозы.

α -Метил-6-O-тозил-D-глюкопиранозид (II) был синтезирован по методике [16]. Для перекристаллизованного из воды II:

Найдено, %: С 48,2; Н 6,05; OCH₃ 8,85; S 9,14.
Вычислено, %: С 48,3; Н 5,80; OCH₃ 8,90; S 9,20.

α -Метил-3,6-ангидро-D-глюкопиранозид (III). В 200 мл этилового спирта растворяли 5 г кристаллического II и добавляли при постоянном перемешивании 16 мл 1 н. NaOH. Смесь нагревали при 60° в круглодонной колбе с обратным холодильником в течение 1 часа, затем раствор быстро нейтрализовали сухим льдом и упаривали досуха при пониженном давлении. Экстракция твердого остатка ацетоном дает III почти с количественным выходом с т. пл. 106—108°.

Найдено, %: С 48,05; Н 6,92; OCH₃ 17,30.
C₇H₁₂O₅. Вычислено %: С 47,7; Н 6,8; OCH₃ 17,60.

3,6-Ангидро-D-глюкоза (IV). Навеску 0,1 г III растворяли в 2,5 мл 0,1 н. H₂SO₄ и нагревали на кипящей водяной бане в течение 1,5 часа. Раствор нейтрализовали BaCO₃, осадок отфильтровывали и фильтрат упаривали досуха при пониженном давлении. В полученном кристаллическом веществе содержание OCH₃ было равно нулю. Кристаллы IV имели т. пл. 118—120° (по литературным данным [17], т. пл. IV 119°) и давали на хроматограмме одно пятно.

Количественное определение сахаров анtronовым методом [11]. 48 мг продуктов гидролиза полисахарида растворяли в 3 мл воды и наносили на хроматограмму в одну точку $0,0082 \times 3 = 0,0246$ мл исследуемого раствора. Каждый из сахаров элюировали 5 мл воды. Для калориметрического определения отбирали 1 мл элюата, смешивали с 3 мл анtronового реагента и нагревали в течение 15 мин. в водяном термостате при $90 \pm 0,1^\circ$. После охлаждения раствора до комнатной температуры проводили измерение оптической плотности D раствора на фотоэлектрическом колориметре типа ФЭК-М, $\lambda = 610 \text{ мкм}$. Размер кювет 30 мм.

Таблица 4
Определение сахаров

Сахар	Оптическая плотность ($\lambda = 610 \text{ мкм}$)				Количество сахара в элюате, мкг
	1	2	3	4	
3,6-Ангидроглюкоза	0,093	0,096	0,096	0,098	34
Глюкоза	0,175	0,179	0,181	0,176	37

Полученные данные для продукта 3 приведены в табл. 4. Определение содержания сахаров в элюате проводили по калибровочным кривым, приведенным на рис. 3.

0,034·5·3·100

$$\text{Содержание 3,6-ангиоглюкозы в исследуемом растворе} = \frac{0,034 \cdot 5 \cdot 3 \cdot 100}{0,0082 \cdot 3 \cdot 48} = \\ = \frac{51}{1,18} = 43,3\%.$$

$$\text{Содержание глюкозы в исследуемом растворе} = \frac{0,037 \cdot 5 \cdot 3 \cdot 100}{0,0082 \cdot 3 \cdot 48} = 47,03\%.$$

Аналогично было определено содержание глюкозы и 3,6-ангиоглюкозы в продукте 2.

Выводы

1. По реакции внутримолекулярного нуклеофильного замещения обработкой тозиловых эфиров целлюлозы различной степени замещения (от 0,98 до 1,19) водным раствором KOH синтезирован смешанный полисахарид, содержащий в макромолекуле элементарные звенья 3,6-ангиоглюкозы.

2. Состав смешанного полисахарида подтвержден исчерпывающим ацетилированием, нитрованием, элементарным анализом, а также данными ИК-спектроскопии.

3. Методом гидролиза и количественной хроматографии на бумаге определен состав смешанного полисахарида. Показано, что смешанный полисахарид содержит 54,5—56,3 мол. % 3,6-ангиоглюкозы и 43,7—45,5 мол. % глюкозы.

Московский текстильный
институт

Поступила в редакцию
25 VI 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. М. Махсудов, Л. С. Гальбрайх, А. И. Поляков, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., 8, 1278, 1966.
2. Ю. М. Махсудов, Л. Г. Крылова, Л. С. Гальбрайх, З. А. Роговин, Химия природных соед., 1966, № 6, 372.
3. Е. Д. Каверзнева, В. И. Иванов, А. С. Салова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1949, 369.
4. F. Gard neg, C. Purves, J. Amer. Chem. Soc., 65, 444, 1943.
5. Г. Н. Смирнова, А. И. Поляков, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., 7, 972, 1965.
6. Д. Крам, Дж. Хэммонд, Органическая химия, изд-во «Мир», 1964, стр. 209, 247.
7. Е. Н. Новикова, Л. Н. Петрова, Ж. прикл. химии, 23, 1336, 1959.
8. Г. Н. Смирнова, Диссертация, 1966.
9. И. П. Лосев, О. Я. Федотова, Практикум по химии высокомолекулярных соединений, Госхимиздат, 1962, стр. 84.
10. W. N. Haworth, J. Jackson, F. Smith, J. Chem. Soc., 1940, 620.
11. Е. М. Савицкая, Б. П. Бруне, А. А. Коробицкая, В. Д. Карцева, Ж. аналит. химии, 10, 124, 1955.
12. R. L. Mitchell, Industr. and Engng Chem., 38, 843, 1946.
13. Р. Марупов, В. П. Комар, Р. Г. Жбанков, Ю. М. Махсудов, Г. Н. Смирнова, А. И. Поляков, З. А. Роговин, Ж. прикл. спектроскопия, 3, 374, 1965.
14. K. Hess, N. Ijubitsch, Liebig's Ann. Chem., 507, 62, 1933.
15. T. S. Patterson, I. Robertson, J. Chem. Soc., 1929, 300.
16. Ю. А. Жданов, Г. Н. Дорофеенко и др., Практикум по химии углеводов, Росиздат, 1963, стр. 71.
17. Толленс-Эльснер, Краткий справочник по химии углеводов, М.—Л., 1938, стр. 569.

SYNTHESIS OF 3,6-ANHYDRODERIVATIVES OF CELLULOSE BY SAPONIFICATION OF TOSYL CELLULOSE ESTERS WITH AQUEOUS ALKALIES

Yu. M. Makhsudov, L. S. Gal'braikh, Z. A. Rogovin

Summary

By using nucleophilic intramolecular substitution at saponification of cellulose tosyl esters (TC) with D.S.-0,8—1,19 with 10% aqueous KOH for 18—24 hours at temperature of boiling of the solutions it have been synthesized bicyclic cellulose derivatives with 3,6-anhydrocellulose and glucose units. The composition of the obtained mixed polysaccharide as determined by complete acetylation, nitration and quantitative paper chromatography is 54,5—56,3 mol. % of 3,6-anhydroglucose and 43,7—45,5 mol. % of glucose. The former units have been also detected by IR-spectra on bands 920, 840 and 800 cm^{-1} typical to hydrofuran (γ-oxide) cycles.