

**СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ  
ДЕЗОКСИЦЕЛЛЮЗЫ МЕТОДОМ РАДИКАЛЬНОГО  
ПРИСОЕДИНЕНИЯ\***

***Д. Г. Димитров, Л. С. Гальбрах, З. А. Роговин***

Как известно, в определенных условиях может быть осуществлено присоединение различных соединений по двойной углерод-углеродной связи, протекающее по радикальному механизму [1—4]. Нами этот метод был впервые применен для синтеза новых типов производных дезоксицеллюзы [5].

Условия проведения и закономерности протекания реакции радикального типа подробно описаны в ряде работ (см., например, [6—7]). Целью этой работы было исследование реакции радикального присоединения  $\text{CCl}_4$  и  $\text{PCl}_3$  к двойной углерод-углеродной связи, введенной в элементарное звено макромолекулы целлюлозы. Ниже кратко излагаются полученные экспериментальные данные.

В качестве исходного продукта для проведения реакции был использован 5,6-целлюзозеен, синтезированный обработкой 6-С-дезокси-С-йодцеллюзозы абсолютным пиперидином [8]. Состав полученных препаратов 5,6-целлюзозеена приведен в табл. 1.

Как видно из приведенных данных, все препараты целлюзозеена содержат значительное количество остатков пиперидина вследствие протекания побочной реакции нуклеофильного замещения атомов йода и тозильных групп на пиперидин. Несмотря на имеющиеся указания [9] о возможности синтеза препаратов целлюзозеена, не содержащих пиперидина, нам не удалось воспроизвести данные, полученные в работе [9].

Была исследована зависимость степени замещения продуктов присоединения  $\text{CCl}_4$  и  $\text{PCl}_3$  к 5,6-целлюзозеену (5-хлор-6-С-дезокси-6-трихлорметилцеллюзозы (I) и 5-хлор-6-С-дезокси-6-дихлорангидрида целлюзофосфинистой кислоты (II)) от количества и характера инициатора и продолжительности реакции.

В качестве веществ, инициирующих радикальное присоединение, были выбраны перекись бензоила (ПБ), перекись третичного бутила (ПТБ) и динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК). Реакцию проводили при совместном действии инициаторов и облучении УФ-светом и при облучении в отсутствие инициаторов.

На рис. 1 показана зависимость содержания хлора и фосфора ((I) и (II)) от количества и характера инициаторов. Кривые рис. 1 имеют максимумы при количестве инициатора 5—8% от веса целлюзозеена. Возможно, что после превышения оптимального соотношения инициатор : целлюзозеен

Таблица 1  
Состав препаратов 5,6-целлюзозеена

Содержание серы, %	Значение $\gamma$ по тозильным группам	Содержание азота, %	Значение $\gamma$ по пиперидиниевым группам	Бромное число	Содержание двойных связей в 100 элементарных звеньев целлюзозеена
4,8	35,0	3,1	55,0	24,0	35,5
1,8	10,1	2,8	39,1	22,2	28
3,6	25,7	3,0	47,1	28,2	39,8
2,7	18,5	2,4	37,0	34,2	44

\* 246-е сообщение из серии «Исследование строения и свойств целлюлозы и ее производных».

зен усиление рекомбинации радикалов, образующихся при распаде инициатора, приводит к снижению интенсивности основной реакции.

На рис. 2, а и б приведены результаты проведения реакции в присутствии инициаторов, полученные при облучении УФ-светом в присутствии инициаторов и при облучении в отсутствие инициаторов. Содержание хлора

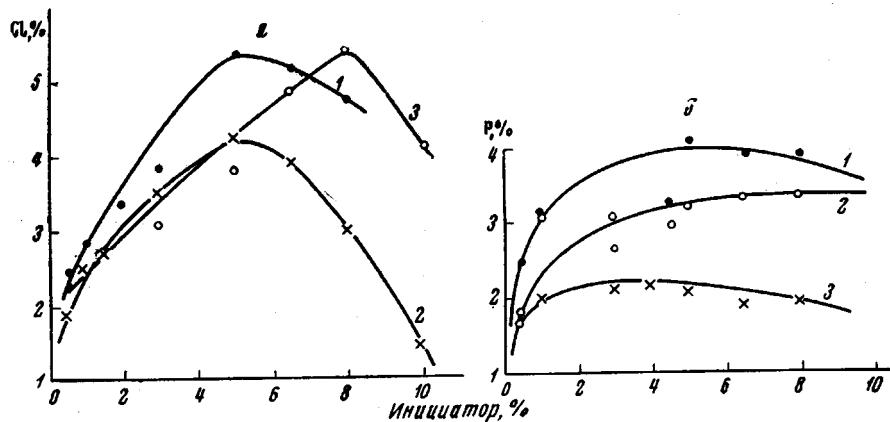


Рис. 1. Зависимость содержания хлора и фосфора в продуктах взаимодействия 5,6-целлюлозеена с  $\text{CCl}_4$  (а) и  $\text{PCl}_3$  (б) от вида и концентрации инициатора (продолжительность реакции — 6 час.):

1 — ПБ, 2 — ПТБ, 3 — ДАК

в препаратах I и фосфора в препаратах II, полученных при проведении реакции в присутствии инициаторов при одновременном облучении лампой ПРК-2 выше, чем при действии только инициатора. Однако наиболее эффективно облучение УФ-светом в отсутствие инициаторов. В этих условиях

Таблица 2

Состав некоторых продуктов реакции радикального присоединения  $\text{CCl}_4$  и  $\text{PCl}_3$  к 5,6-целлюлозеену

Опыт, №	Бромное число исходного целлюлозеена	Реагент	Способ инициирования реакции	Состав продуктов реакции					Степень превращения двойных связей, %	
				содержание, %				бромное число	A*	
				S	N	Cl	P			
1	24,0	$\text{CCl}_4$	ПБ (8%)	1,71	2,81	5,45	—	15,7	7,9	22,3
2	24,0	То же	Перекись дикумила (5%) облучение УФ-светом	1,62	2,65	9,10	—	11,7	13,7	38,6
3	24,0	» »	Облучение УФ-светом	1,50	2,49	10,09	—	9,7	15,6	43,9
4	34,2	$\text{PCl}_3$	ПБ (8%)	2,61	2,10	—	4,02	10,6	25,2	57,3
5	34,2	То же	ПБ (8%) + облучение УФ-светом	2,56	2,01	—	4,15	10,5	27,6	62,8
6	34,2	» »	Облучение УФ-светом	2,60	2,00	—	5,09	10,1	31,2	70,9

\* А — количество элементарных звеньев 5-хлор-6-С-дезокси-6-трихлорметилангиоглюкозы (опыты 1–3) и 5-хлор-6-дезокси-6-дихлорангидрида ангидроглюкозофосфинистой кислоты (опыты 4–6) на 100 элементарных звеньев макромолекулы целлюлозы.

были получены препараты I и II, содержащие максимальное количество звеньев 5-хлор-6-С-дезокси-6-трихлорметилглюкозы и 5-хлор-6-С-дезокси-6-дихлорангидрида ангидроглюкозофосфинистой кислоты на 100 элементарных звеньев макромолекулы целлюлозы — 15,6 и 31,2 соответственно.

Это объясняется, по-видимому, проведением реакции в гетерогенной среде в условиях, когда передача цепи от радикала, образующегося при

действии на инициатор УФ-света, на молекулу  $\text{CCl}_4$  или  $\text{PCl}_3$  более вероятна, чем образование при этом макрорадикала целлюлозы.

В табл. 2 приведен состав некоторых синтезированных препаратов I и II.

Полученные препараты I и II не растворимы в эфире, частично растворимы в метаноле и воде. При обработке I водой при  $100^\circ$  содержание хлора понижается примерно на 25%; в этих же условиях в II омыляется 97—

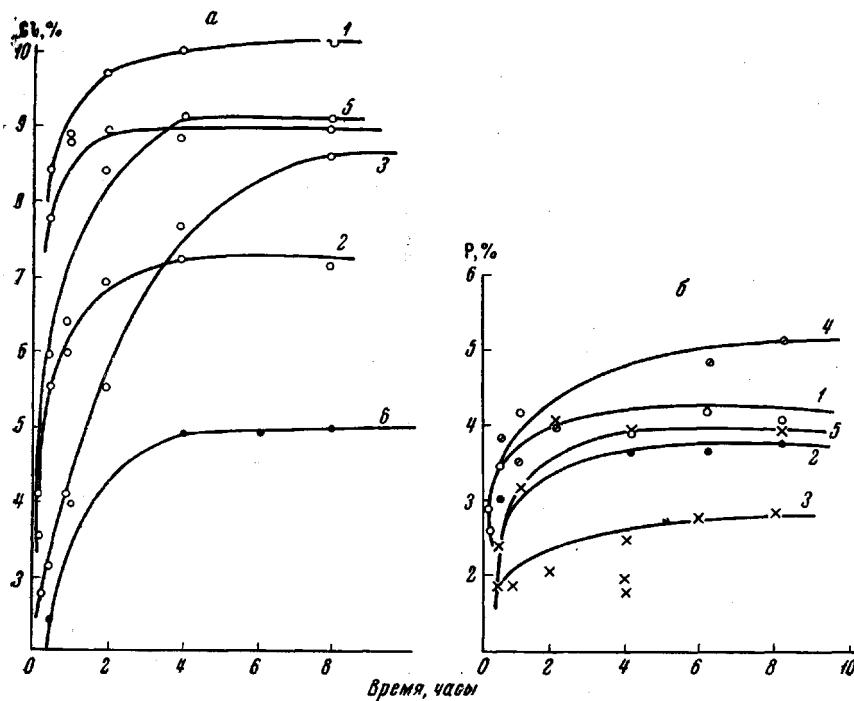
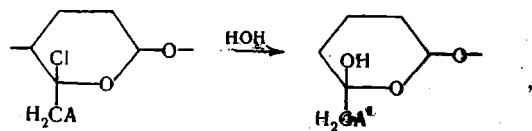


Рис. 2. Зависимость содержания хлора и фосфора в продуктах взаимодействия 5,6-целлюзозена с  $\text{CCl}_4$  (а) и  $\text{PCl}_3$  (б) от вида инициатора и продолжительности реакции:

а: 1 — УФ-светом, 2 — ПБ (8%) + облучение УФ-светом, 3 — ПТБ (5%), 4 — ДАК (5%), 5 — перекись дикумила (5%), 6 — ПБ (8%); б: 1 — совместно инициированные УФ-светом + ПБ (8%), 2 — совместно инициированные УФ-светом + ПТБ (5%), 3 — совместно инициированные УФ-светом + ДАК (5%), 4 — облучение УФ-светом, 5 — инициатор — ПБ (8%)

99,8% содержащегося в нем хлора. Если учесть, что атом хлора у  $C_5$  находится в  $\alpha$ -положении к циклической ацетальной связи 1,5, то можно предположить, что связь  $C_5-\text{Cl}$  должна быть неустойчивой к действию гидролизующих реагентов (как это имеет место в гликозилхлоридах). В случае II одновременно происходит омыление атомов хлора в остатке хлорангидрида фосфинистой кислоты. Очевидно, что при обработке водой I и II реакция протекает по схеме:



где  $A = \text{CCl}_4$ ;  $A' = \text{PCl}_3$ .

$\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{---} = \text{P} = \text{O} \\ | \\ \text{OH} \end{array}$

Таким образом, в результате омыления атома хлора у C<sub>5</sub> образуется смешанный полисахарид, содержащий в отдельных элементарных звеньях три вторичные гидроксильные группы (у C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> и C<sub>6</sub>). В настоящее время проводится исследование свойств этого смешанного полисахарида.

## Выводы

1. Исследована возможность синтеза 5-хлор-6-C-трихлорметилцеллюлозы (I) и 5-хлор-6-C-дезокси-6-дихлорангидрида целлюлозофосфинистой кислоты (II) взаимодействием 5,6-целлюлозеена с CCl<sub>4</sub> и PCl<sub>3</sub>, протекающим по радикальному механизму.

2. Установлены условия проведения реакции радикального присоединения CCl<sub>4</sub> и PCl<sub>3</sub> к целлюлозеену.

3. Показано, что при действии воды на I происходит частичное, а при действии на II — полное омыление атомов хлора, что указывает на низкую гидролитическую устойчивость связи C<sub>5</sub>—Cl.

Московский текстильный  
институт

Поступила в редакцию  
22 VII 1966

## ЛИТЕРАТУРА

1. M. Kharasch, E. Jensen, W. Urry, J. Amer. Chem. Soc., **67**, 1626, 1945; **68**, 154, 1946; **69**, 1100, 1947.
2. M. Kharasch, E. Jensen, W. Urry, J. Amer. Chem. Soc., **67**, 1864, 1945.
3. W. Barry, O. O. DePree, J. Amer. Chem. Soc., **69**, 2916, 1947.
4. M. Kharasch, E. Jensen, W. Urry, Science, **102**, 128, 1945.
5. Д. Г. Димитров, Л. С. Гальбрайх, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., **7**, 2174, 1965.
6. R. M. Jouse, W. E. Hanford, J. Harmon, J. Amer. Chem. Soc., **70**, 2529, 1948.
7. Е. С. Коушан, Е. Фарнхорст, Rec. trav. chim., **70**, 267, 1951.
8. Е. Д. Каверзина, В. И. Иванов, А. С. Салова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1949, 369.
9. А. А. Лопатенок, Диссертация, 1957.

УДК 678.62:678.01:53

## О ВЗАИМОСВЯЗИ СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВ СПИТЫХ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ

*B. A. Сергеев, Ю. Е. Дорошенко, В. В. Коршак*

Ранее нами [1] были рассмотрены фенолформальдегидные полимеры, содержащие между оксифенильными ядрами парафиновые участки различной длины, и было показано, что при увеличении числа метиленовых групп в парафиновом участке прочность полимеров к динамическим нагрузкам возрастает.

В этой работе изучены полимеры, полученные путем конденсации 4,4'-диоксидифенилметана, 4,4'-диоксидифенил-2,2-пропана (диана), *n*-крезола и формальдегида. В некоторых опытах для получения полимеров также был использован 2,6-бис-(оксиметил)-*n*-крезол. Получение спицых полимеров на основе 4,4'-диоксидифенилметана и диана описано в [2, 3], но сведений о зависимости физико-механических свойств и термостойкости таких полимеров от строения в литературе нет.

Синтез резолов осуществляли в растворе в *n*-пропиоловом спирте с использованием в качестве катализатора ацетата цинка. После удаления растворителя резолы нагревали в вакууме при 120—140° до каучукоподобного состояния и затем окончательно отверждали в прессформе при 180°. Образцы размером 10 × 15 × 4 мм испытывали на прочность к ударным и изгибающим нагрузкам. Результаты испытаний (таблица) в сравнении с физико-механическими свойствами обычного фенолформальдегидного резита, полученного аналогично, показывают, что все синтезированные полимеры имеют более высокую механическую прочность, чем обычный фенол-