

УДК 661.728.89

НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА 5,6-ЦЕЛЛЮЛОЗЕНА  
И ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПУТЕМ  
ПРЕВРАЩЕНИЯ ДВОЙНЫХ СВЯЗЕЙ В ЭТОМ СОЕДИНЕНИИ

Д. Г. Димитров, В. Б. Ачвал, Л. С. Антонюк,  
Л. С. Гальбрейх, З. А. Роговин

Разработанные в последнее время многочисленные методы химической модификации целлюлозы не дают, однако, возможности осуществить введение некоторых функциональных групп непосредственно в пирановый цикл макромолекулы целлюлозы. Между тем, вполне вероятно, что введение одних и тех же функциональных групп в боковую цепь (синтез привитых сополимеров целлюлозы) или непосредственно в цикл могут различно влиять на свойства получаемого производного целлюлозы.

Введение новых функциональных групп в пирановый цикл и получение таким путем новых классов производных целлюлозы, например содержащих четыре ацетильные группы в пирановом цикле, возможно на данной стадии исследования только при использовании препаратов модифицированной целлюлозы, содержащих в пирановом цикле двойную связь — так называемого целлюлозеена. Этот продукт был использован нами в качестве исходного материала для синтеза новых классов производных целлюлозы.

Описанный в литературе метод [1—3] синтеза непредельных производных целлюлозы, содержащих двойную связь между 5 и 6 углеродными атомами элементарного звена (5,6-целлюлозеен), обработкой йодтозилата целлюлозы абсолютным пиперидином позволяет получать препараты 5,6-целлюлозеена, содержащие значительное количество химически связанных остатков пиперидина. В литературе имеются данные об осуществлении некоторых реакций превращения двойной связи в молекуле 5,6-целлюлозеена: гидрирование [1—2], присоединение  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{HSiCl}_3$  [3] и  $\text{CH}_3\text{COOH}$  [4].

Для более широкого использования целлюлозеена для различных химических превращений необходимо было разработать новый, более доступный метод синтеза этого продукта, не содержащего химически связанных азотсодержащих группировок.

В качестве исходных продуктов для синтеза 5,6-целлюлозеена были использованы йодтозилат целлюлозы, полученный тозилированием хлопкового пуха [5] с последующим иодированием по обычной схеме [1], а также йоднитрат целлюлозы, полученный йодированием нитрата целлюлозы со степенью замещения 2,20 в среде циклогексанона и ацетона [6]. Данные о составе полученных препаратов йоднитрата целлюлозы приведены в табл. 1.

Как видно из приведенных данных, йоднитрат целлюлозы является гетерогенным по своему химическому составу. Необходимо также отметить, что йодирование нитрата целлюлозы также сопровождается значи-

тельным уменьшением степени замещения по нитратным группам в результате протекания побочных реакций (например, образования ангидроциклов).

Синтез 5,6-целлюлозеена был осуществлен дегидройодированием йодтозилата и йоднитрата целлюлозы 9%-ным раствором KOH в абсолютном  $\text{CH}_3\text{OH}$ , а не пиперидином, как это делалось ранее [1, 2]. Данные о составе продуктов реакции приведены в табл. 2.

Таблица 1  
Получение йоднитратацеллюлозы

Растворитель	Продолжительность реакции, часы	Фракции *	Состав продуктов реакции				Содержание $\text{ONO}_2$ -групп, %		
			N (по Дюма), %	C. 3. по $\text{ONNO}_2$	I, %	C. 3. по йоду	замещенных на йод	отщепленных (без замещения на йод)	не замещеных
Циклогексанон	1,5	б	5**	0,75	8,1	0,13	6	60	34
	6	б	2,8	0,51	32,0	0,62	28	49	23
	6	а	4,2	0,70	19,2	0,36	16	42	32
	10	б	2,1	0,39	36,0	0,74	33	49	18
	16	а	3,9	0,66	22,5	0,42	19	51	30
Ацетон	7	б	1,7	0,28	34,0	0,66	30	57	13
	14	б	1,0	0,20	35,0	0,75	34	56	10

\* а — осадок, нерастворимый в ацетоне; б — осадок растворимый в ацетоне. \*\* Азот определен по Лунге.

Как видно из приведенных данных, в принятых условиях реакции уже при комнатной температуре в течение 24 час. происходит почти полное дегидройодирование йодтозилата и йоднитрата целлюлозы. При этом степень превращения йоддезоксипроизводных целлюлозы в 5,6-целлюлозеен составляет 50—60% от теоретич. Количество двойных связей, образующихся при дегидройодировании йодтозилата, несколько увеличивается при повышении температуры реакции до 70° и вновь уменьшается при дальнейшем повышении температуры. Отсутствие корреляции между количеством отщепившегося йода и образовавшихся двойных связей указывает на протекание побочных реакций, из которых наиболее вероятной является реакция образования ангидроциклов. Как известно [8, 9], образование ангидроциклов, протекающее по механизму внутримолекулярного нуклеофильного замещения, может происходить при обработке тозилатов моно- и полисахаридов (в частности целлюлозы), а также галоиддезоксипроизводных моносахаридов спиртовыми растворами щелочей.

При исследовании препаратов 5,6-целлюлозеена, полученного действием 9%-ного раствора KOH в  $\text{CH}_3\text{OH}$  на йодтозилат и йоднитрат целлюлозы, методом ИК-спектроскопии в спектрах были обнаружены полосы поглощения 810, 855 и  $920 \text{ см}^{-1}$ , характерные для 3,6-ангидроциклов. Эти данные были затем подтверждены при качественном разделении смеси сахаров, полученной при метанолизе 5,6-целлюлозеена и последующем омылении метилглюкозидов методом хроматографии на бумаге в присутствии свидетелей — глюкозы и 3,6-ангидроглюкофуранозы. Третий сахар, проявляющийся на хроматограмме, согласно нашим предположениям, должен был быть изоманнозой, образующейся при метанолизе и после-

Получение 5,6-целлюлозеена

Таблица 2

Исходное соединение	Характеристика исходных веществ		Условия реакции			Состав 5,6-целлюлозеена									
	С. З. по эфирным группам		время, часы	температура, °C	растворитель	содержание N или S, %		С. З. по эфирным группам		содержание I, %	С. З. по йоду	бромное число	С. З. по связям*	количество элементарных звеньев 3,6-ангидроциклов*	степень превращения йодезоксигруппы в двойных связях, %
	ONO <sub>2</sub>	OTs				С. З. по йоду	ONO <sub>2</sub>	OTs							
Подтозилат целлюлозы	--	0,43	0,87	60	25±2	9%-ный KOH	Нет	—	0	2,7	0,02	45,0	0,38	41	46,5
	--	0,21	0,76	24	20±1	То же	Нет	—	0	2,85	0,03	46,0	0,42	44	55,4
	--	0,21	0,76	6	40±1	»	Нет	—	0	3,58	0,03	50,1	0,40	37	52,7
	--	0,21	0,76	6	70±1	»	Нет	—	0	3,62	0,03	53,0	0,46	36	60,0
	--	0,21	0,76	6	80±1	»	Нет	—	0	3,01	0,02	51,2	0,40	38	52,7
	--	0,21	0,76	6	100±1	»	0,72	—	0,02	2,57	0,02	40,0	0,34	36	45
	--	0,20	0,68	72	20±1	Абсолютный пи-перидин	2,1	0,25	0	2,1	0,03	28	0,31	—	47
	0,19	—	0,8	24	20±1	9%-ный KOH	0,5	0,1	—	6	0,08	30	0,28	—	42
	0,19	—	0,8	48	20±1	То же	0,5	—	—	4,7	0,06	37	0,36	5	50
	0,19	—	0,8	72	20±1	»	0,5	—	—	4,6	0,06	38	0,36	—	50
Поднитрат целлюлозы	0,5	—	0,45	48	20±1	»	0,5	—	—	2,5	0,04	25	0,23	—	55

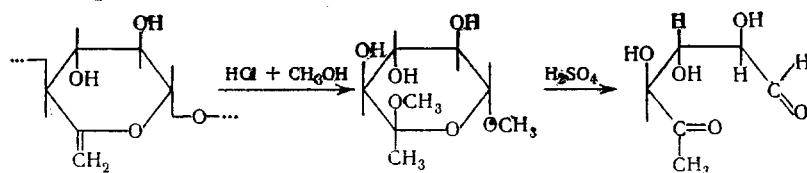
\* Степень замещения (С. З.) по двойным связям вычислена с учетом содержания элементарных звеньев 3,6-ангидроциклов. \*\* Определены методом количественной хроматографии на бумаге продуктов метанолиза смешанного полисахарида.

Состав продуктов взаимодействия 5,6-целлюлозеена с уксусной кислотой и уксусным ангиридрилом

Таблица 3

5,6-глюкозен	Состав исходного 5,6-целлюлозесна (количество элементарных звеньев на 100 элементарных звеньев полисахарида)			Состав продуктов взаимодействия 5,6-целлюлозеена с ледяной CH <sub>3</sub> COOH						Состав продуктов ацетилирования								
	3,6-ангидро-глюкоза	глюкоза	связанная CH <sub>3</sub> COOH (найдено), %	С. З. по ацетильным группам	бромное число	С. З. по двойным связям	степень превращения двойных связей	бромное число	С. З. по двойным связям	содержание уксусной кислоты (вычислено), %	С. З. по ацетильным группам	бромное число	С. З. по связям	содержание уксусной кислоты (вычислено), %	С. З. по ацетильным группам	бромное число	С. З. по связям	содержание уксусной кислоты (вычислено), %
22,1	30,0	40,1	9,0	0,25	4,1	0,02	0,9	49,2	0,208	3,1	0,031	52,6	—	51,4	2,25	3,4	0,03	55
37,8	40,0	12,5	16,0	0,44	5,4	0,031	0,9	41,7	0,155	3,71	0,028	—	49,8	2,08	3,21	0,03	—	
48,1	38,3	10,1	17,0	0,56	7,8	0,041	0,91	38,0	0,124	3,75	0,025	—	46,2	2,16	4,75	0,045	—	
31,0	—	—	8,2	0,31	4,9	0,02	0,92	53,0	0,251	1,8	0,02	—	54,7	2,77	2,10	0,029	—	

дующем гидролизе элементарных звеньев 5,6-глюкозеена:

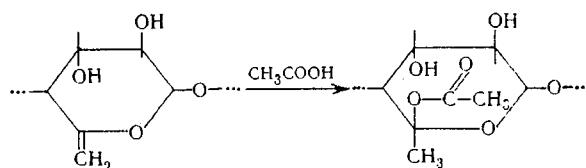


Для доказательства строения этого сахара продукты метанолиза 5,6-целлюзеена были разделены на колонке с  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в системе бензол — метанол (4,5 : 1); были получены три фракции. При гидролизе первой фракции 0,1 %-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в течение 30 мин. была получена изорамноза с выходом 51% от теоретич., охарактеризованная в виде *n*-нитрофенил-гидразона [9] (т. пл. 120,8°, по литературным данным, т. пл. 120,5°. Найдено, % : N 19,00. Вычислено, % : N 19,44).

С целью определения соотношения отдельных типов элементарных звеньев продукты метанолиза 5,6-целлюзеена были исследованы методом количественной хроматографии на бумаге с применением анtronового реагента [10]. Согласно полученным данным, 5,6-целлюзен, полученный дегидройодированием йодтозилата и йоднитрата целлюлозы, представляет собой смешанный полисахарид, содержащий 40% элементарных звеньев 5,6-глюкозеена, 40% элементарных звеньев 3,6-ангидроглюкозы и 20% элементарных звеньев глюкозы.

Как известно, многие реагенты (спирты, карбоновые кислоты и др.) могут присоединяться по двойной связи оксивиниловых эфиров и ненасыщенных моносахаридов [4, 11—13]. Проведение аналогичных реакций превращения для 5,6-целлюзеена (в частности реакции с уксусной кислотой, уксусным ангидрилом, метиловым спиртом) позволяет осуществить синтез нового типа смешанных полисахаридов, содержащих элементарные звенья 6-дезокси-5-ацетокси-(5-метокси)глюкопиранозы (циклического ациала или кетала изорамнозы), а также 2,3,5,6-тетра-0-ацетилглюкопиранозы (циклического ациала глюконозы или 5-кетоглюкозы).

Нами была исследована реакция 5,6-целлюзеена с ледяной уксусной кислотой (табл. 3). Как было показано раньше [4], в этих случаях осуществляется присоединение уксусной кислоты по схеме:

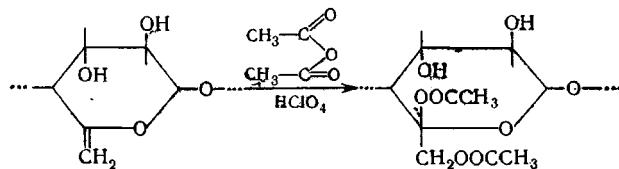


Как видно из данных, приведенных в табл. 3, количество двойных связей в этом продукте, рассчитанное по количеству связанной уксусной кислоты, приблизительно соответствует числу двойных связей, содержащихся в исходном целлюзеене \*. Это указывает на практическое полное (количественное) превращение элементарных звеньев 5,6-глюкозеена при действии уксусной кислоты в элементарные звенья 6-дезокси-5-ацетоксиглюкопиранозы.

При сопоставлении результатов, полученных при ацетилировании 5,6-целлюзеена или продуктов его взаимодействия с уксусной кислотой и ацетилирующей смесью, содержащей раствор уксусного ангидрида и  $\text{HClO}_4$  в бензole, обращает на себя внимание тот факт, что степень замещения ацетатов 5,6-целлюзеена, рассчитанная по содержанию связан-

\* Количество двойных связей в 5,6-целлюзеене определяли по методу Мак-Иллиней.

ной уксусной кислоты, значительно выше, чем продуктов ацетилирования того же препарата, который был предварительно обработан уксусной кислотой. Разница в степени замещения по ацетильным группам всегда примерно равна числу двойных связей исходного целлюлозеена. На основании полученных данных было высказано предположение, что в условиях проведения реакции ацетилирования, кроме этерификации, происходит присоединение уксусного ангидрида по двойной связи по схеме:



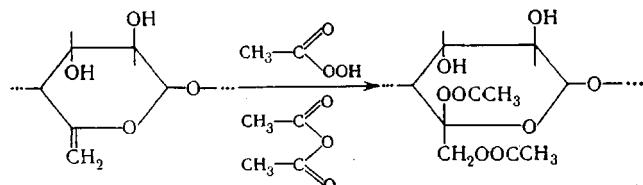
В отличие от двойной связи присоединения уксусной кислоты, в этом случае происходит присоединение уксусной кислоты как к C<sub>(5)</sub>, так и к C<sub>(6)</sub> элементарных звеньев целлюлозеена, что и приводит к увеличению ацетильного числа. Таким образом, в макромолекуле смешанного полисахарида образуются звенья 2,3,5,6-тетра-O-ацетилглюконопиранозы. Общее количество ацетильных групп в ацетилированных продуктах несколько ниже, чем теоретически вычисленное, что может быть объяснено неполнотой ацетилирования. Увеличение продолжительности ацетилирования может привести к раскрытию 3,6-ангидроциклов в элементарных звеньях 3,6-ангидроглюкопиранозы [8].

Известно, что взаимодействие двойной связи в молекулах олефинов с органическими надкислотами протекает через промежуточную стадию образования эпоксициклов с последующей этерификацией [14—16].

Таблица 4  
Продукты взаимодействия 5,6-целлюлозеена с надуксусной кислотой

Состав исходной целлюлозы (количество элементарных звеньев на 100 элементарных звеньев полимера)			Продукт взаимодействия 5,6-целлюлозеена со смесью H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> и уксусного ангидрида						Ацетилирование продуктов взаимодействия 5,6-целлюлозеена со смесью H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> и уксусного ангидрида					
5,6-глюко-зеен	3,6-ан-гиdro-глюко-за	глюко-за	содержание связанный уксусной кислоты, %	С. з. по аце-тильным группам	бромное число	содержание двойных связей, %	степень пре-вращения двойных связей	содержание связанный уксусной кислоты, %	С. з. по аце-тильным группам	бромное число	содержание двойных связей	степень превра-щения двойных связей		
38	37	19	20	0,405	0	0	1	57,5	2,65	0	0	1		
38	37	19	20	0,411	0	0	1	56,5	2,5	0	0	1		

Эта реакция может быть осуществлена и для целлюлозеена. В табл. 4 приведены результаты анализа продуктов реакции 5,6-целлюлозеена с надуксусной кислотой. Реакция протекает по той же схеме, что и при взаимодействии с уксусным ангидридом:

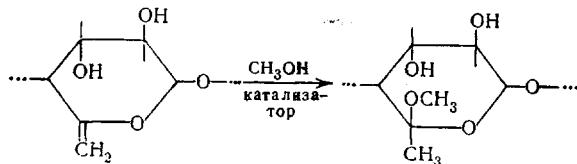


Как видно из приведенных данных, происходит количественное превращение элементарных звеньев 5,6-глюкозеена в элементарные звенья 5,6-

ди-O-ацетилглюконопиранозы. Обычное ацетилирование полученного соединения в гетерогенной среде протекает полностью и приводит к получению смешанного полисахарида, содержащего элементарные звенья 2,3,6-O-триацетилглюкозы, 2-O-ацетил-3,6-ангидроглюконопиранозы и 2,3,5,6-тетра-O-ацетилглюконопиранозы.

Наличие двойных связей в пиранозном цикле позволяет, как указывалось выше, осуществить и ряд других интересных превращений путем взаимодействия со спиртами [11, 12]. Нами была исследована возможность осуществления аналогичной реакции (присоединения метилового спирта) для 5,6-целлюзеена.

Эта реакция протекает по схеме:



Экспериментальные данные показывают, что в отсутствие катализатора за 20 час. при 100° присоединение CH<sub>3</sub>OH к 5,6-целлюзеену протекает медленно, и в реакцию вступает только около 50% двойных связей. При использовании в качестве катализатора безводного ZnCl<sub>2</sub> в значительно более мягких условиях (60°, 8 час.) двойные связи полностью реагируют с метанолом (табл. 5).

Таблица 5  
Состав продуктов взаимодействия 5,6-целлюзеена с CH<sub>3</sub>OH

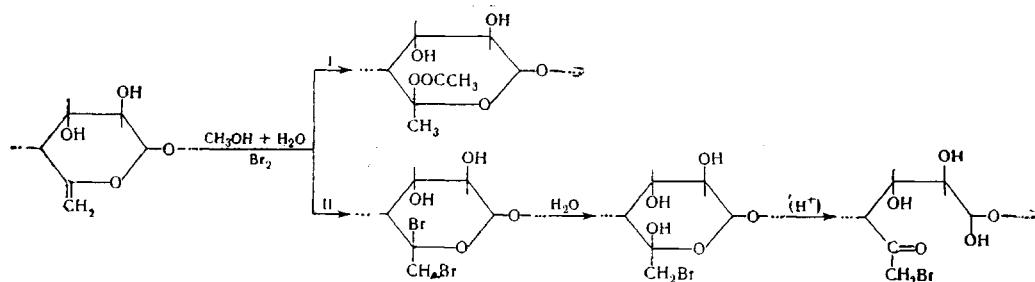
Состав исходного целлюзеена			Условия проведения реакции			Состав продуктов реакции				
5,6-целлюзеен, мол. %	3,6-антидиглюкоза, мол.-%	метоксильные группы, %	время, часы	температура, °C	катализатор	метоксильные группы	с. з. по метоксильным группам	бромное число	содержание двойных связей, %	степень превращения двойных связей
48,1	38,3	0,35	20	100	—	4,12	0,26	18	21,3	0,55
48,1	38,3	0,35	8	60	ZnCl <sub>2</sub>	6,4	0,39	2,1	1	0,99

До последнего времени количество двойных связей в препаратах 5,6-целлюзеена определяли бромированием 5,6-целлюзеена раствором брома в 60%-ной уксусной кислоте с последующим выделением полу-

Таблица 6  
Состав продуктов бромирования 5,6-целлюзеена  
(Бромирование раствором брома в 60%-ной уксусной кислоте)

Количество двойных связей на 100 элементарных звеньях исходного целлюзеена	S, %	N, %	I, %	Br, %		Кислотное число ( найдено ), мг-экв/г	Бромное число по Мак-Миллию	Кислотное число (вычислено по количеству двойных связей), мг-экв/г	Содержание брома в продуктах бромирования после определения кислотного числа, мг-экв/г
				найдено	вычислено по двойным связям				
31	1,12	1,82	1,00	9,00	19,00	174	71,0	3,1	Нет
31	0,85	1,80	0,78	11,14	20,00	178	71,0	2,8	0,21
22	0,24	Нет	0,68	3,65	14,1	138	50,2	2,2	0,28

ного продукта и определением в нем содержания брома [1, 2]. Нами был исследован состав продуктов бромирования 5,6-целлюзозена в этих условиях (табл. 6). Содержание брома в продуктах бромирования, осуществленного по указанному методу, значительно ниже, чем вычисленное теоретически, с учетом количества двойных связей в 5,6-целлюзозене. Пониженное содержание брома объясняется, по-видимому, протеканием в среде уксусной кислоты побочных реакций, приводящих к уменьшению количества двойных связей (ацетилирование двойных связей, катализируемое образующимся в системе HBr), а также разложением бромопроизводных в процессе их выделения:



Атомы брома в полученных продуктах, находящиеся у C<sub>(5)</sub> элементарного звена смешанного полисахарида, очень лабильны и отщепляются уже в присутствии воды [17, 18]. При попытке определить содержание ацетильных групп у C<sub>(5)</sub> титрованием 1н. NaOH были получены завышенные результаты, очевидно, вследствие отщепления в этих условиях атомов брома, расположенныхных у C<sub>6</sub>, в виде HBr. Как известно, атомы брома, находящиеся в  $\alpha$ -положении к карбонильной группе, омыляются водными растворами щелочей [19]. Действительно, в продуктах бромирования целлюзозена после их обработки 1н. NaOH в условиях определения ацетильного числа полностью отсутствует бром (табл. 6). Таким образом, присоединение брома по двойной связи целлюзозена в среде 60—70%-ной уксусной кислоты не протекает количественно, и содержание брома в полученных продуктах бромирования не дает возможности количественно определить содержание двойных связей в 5,6-целлюзозене.

### Методическая часть

5,6-Целлюзозен. 3 г йодтозилата или йоднитрата целлюзозы обрабатывали 30 мл 9%-ного раствора KOH в абсолютном метаноле при 25° или при нагревании с обратным холодильником в течение 6—72 час. При 80—100° реакцию проводили в запаянных ампулах. По окончании обработки осадок отфильтровывали, промывали абсолютным метанолом до нейтральной реакции и сушили в вакууме при 25°.

Метанолиз 5,6-целлюзозена. 0,2 г 5,6-целлюзозена помещали в 2 мл метанола, охлаждали до 10° и через реакционную смесь интенсивно пропускали сухой HCl до полного растворения осадка. Полученный раствор оставляли на 24 часа. Метанолиз 5,6-целлюзозена невысокой степени замещения (С. З. 0,25) проводили при 40—50°. Последующую обработку полученного раствора проводили по обычной методике.

Смесь метилгликозидов исследовали методом хроматографии на бумаге с применением системы бутанол — уксусная кислота — вода (4 : 1 : 5), проявитель — молибдат аммония, и тонкослойной хроматографии на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, метанол — бензол (4,5 : 1). Первая фракция представляет собой 1,5-диметил-5-метоксизорамнониранозид, вторая — метил-3,6-ангиdro- $\alpha$ -D-глюкопиранозид;  $\alpha$ -D-метилглюкозид остается на старте. Получение изорамнонозы гидролизом метил-5-метоксизорамнониранозида проводили по Гельфериху [9].

5,6-Ди-O-ацетилцеллюзозен. 12 мл уксусного ангидрида смешивали в течение 2 час. при 40° с 4 мл 30%-ного раствора H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. К полученному раствору над уксусной кислоты, охлажденному до 20°, добавляли 1 г 5,6-целлюзозена и выдерживали 4 часа. По окончании реакции добавляли эфир, фильтровали и экстрагировали эфиром. В полученном продукте определяли ацетильное и бромное число.

Взаимодействие 5,6-целлюлозеена с метиловым спиртом проводили в отсутствие катализатора в условиях, описанных в литературе [12]; продолжительность реакции 20 час. При использовании в качестве катализатора  $ZnCl_2$  0,2 г целлюлозеена суспендировали в 3 мл абсолютного метанола и туда же добавляли абсолютно сухой  $ZnCl_2$  (2% от веса целлюлозеена). Смесь выдерживали 8 час. при  $60^\circ$  в термостате, затем охлаждали, фильтровали и промывали метанолом до отсутствия ионов хлора, после чего метанол отмывали эфиром. Продукт сушили при  $30-40^\circ$  и определяли в нем содержание метоксильных групп и бромное число.

### Выводы

1. Предложен новый метод синтеза 5,6-целлюлозеена, не содержащего химически присоединенных азотсодержащих группировок, обработкой йодтозилата и йоднитрата целлюлозы 9%-ным раствором KOH в абсолютном метаноле. Количественной хроматографией на бумаге показано, что получаемый этим методом 5,6-целлюлозеен представляет собой смешанный полисахарид, содержащий в макромолекуле элементарные звенья 5,6-глюкозеена (35—40 мол. %), 3,6-ангиоглюкозы (35—40 мол. %) и глюкозы (10—20 мол. %).

2. Исследованы реакции уксусной кислоты, уксусного ангидрида, на уксусной кислоты и метилового спирта с 5,6-целлюлозееном. Показано, что эти соединения присоединяются по двойной связи элементарного звена 5,6-целлюлозеена. Синтезированы новые производные целлюлозы, содержащие ацетильные и метоксильные группы у  $C_{(5)}$  элементарного звена. Путем последующего ацетилирования этого продукта получены уксусно-кислые эфиры, содержащие элементарные звенья 2,3,5,6-тетраацетилглюконозы.

3. Исследована реакция бромирования 5,6-целлюлозеена раствором брома в 60%-ной уксусной кислоте. Установлено, что в этих условиях бромирование не протекает количественно, и этот метод не может быть использован для количественного определения двойных связей в этом продукте.

Московский текстильный институт

Поступила в редакцию  
17 VII 1967

### ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Д. Каверзнева, В. И. Иванов, А. С. Салова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 369, 1949.
2. А. А. Лопатенок, Диссертация, 1953.
3. Д. Г. Димитров, Л. С. Гальбрайх, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., 7, 2174, 1966.
4. Д. Г. Димитров, Л. С. Гальбрайх, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., 69, 172, 1967.
5. K. Hess, N. Ljübitsch, Liebig's Ann. Chem., 507, 62, 1933.
6. G. F. Murray, C. B. Purves, J. Amer. Chem. Soc., 62, 3114, 1940; T. S. Gardner, C. B. Purves, J. Amer. Chem. Soc., 64, 1539, 1942; Л. С. Слеткина, А. И. Поляков, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., 7, 199, 1965.
7. Г. Н. Смирнова, З. А. Роговин, Cellulose Chemistry and Technology, 1, 11, 1967.
8. Ю. М. Махсудов, Л. Г. Крылова, Л. С. Гальбрайх, З. А. Роговин, Химия природных соединений, 6, 372, 1966.
9. B. Heifrich, E. Himate, Ber., 62, 2136, 1929.
10. О. А. Павлинова, Сб. Методика количественной бумажной хроматографии сахаров, органических кислот и аминокислот у растений, изд-во «Наука», 1965, стр. 5.
11. E. Fischer, M. Bergmann, H. Schatte, Ber., 53, 509, 1920.
12. Н. А. Герштейн, М. Ф. Шостаковский, Ж. органич. химии, 18, 1989, 1948.
13. М. Ф. Шостаковский, Ж. общ. химии, 18, 936, 1948.
14. Н. А. Прилежаев, Ber., 42, 4811, 1909; 59, 194, 1926.
15. T. W. Findley, D. Swern, L. T. Scanlan, J. Amer. Chem. Soc., 67, 413, 1943.
16. D. Swern, G. N. Billen, T. W. Findley, L. T. Scanlan, J. Amer. Chem. Soc., 69, 1786, 1945.
17. F. Straus, H. Heinze, Liebig's Ann. Chem., 493, 191, 1932.
18. М. Ф. Шостаковский, Докл. АН СССР, 41, 124, 1943.
19. П. Каррер, Курс органической химии, Госхимиздат, 1962, стр. 313.

**NOVEL METHOD OF SYNTHESIS OF 5,6-CELLULOSEEN  
AND PREPARATION OF NEW CELLULOSE DERIVATIVES  
BY REACTION WITH ITS DOUBLE BONDS**

**D. G. Dimitrov, V. B. Achval, L. S. Antonyuk, L. S. Gal'braith,  
Z. A. Rogovin**

**S u m m a r y**

Novel method of synthesis of 5,6-celluloseen has been proposed. The synthesized polymer is mixed polysaccharide containing 35—40% of 5,6-glucoseen, 35—40% of 3,6-anhydroglucose and 10—20% of glucose. New cellulose derivatives with acetyl and methoxyl groups at C<sub>5</sub> atom in elementary unit have been prepared from 5,6-celluloseen by its reaction with acetic acid and methanol. Reaction with peracetic acid in acetic anhydride results in mixed polysaccharide with acetil groups at C<sub>5</sub> and C<sub>6</sub> atoms. Following acetylation of the products gives acetic esters with elementary units of 2,3,5,6-tetraacetylgluconose. Bromination of 5,6-cellulosen with bromine solution in 60% acetic acid does not proceede quantitatively.

---