

УДК 541.64:678.55

СИНТЕЗ СМЕШАННОГО ПОЛИСАХАРИДА,
СОДЕРЖАЩЕГО АМИНОГРУППЫ

С. И. Полухина, Л. С. Гальбрайт, З. А. Роговин

В литературе имеются отдельные работы по синтезу аминокпроизводных целлюлозы взаимодействием тозилатов и нитратов целлюлозы с аммиаком и амидом натрия [1—3]. Однако в этих работах не рассматриваются вопросы стереохимии протекающих реакций и, соответственно, состав образующихся полисахаридов.

Ранее был описан синтез 2,3-ангидропроизводных целлюлозы [4]. Очевидно, раскрытие 2,3-ангидроциклов в элементарных звеньях макромолекулы целлюлозы неуклеофильными реагентами (NH_2^- , SH^- , Cl^- и т. п.) должно протекать так же, как и для простых сахаров, с обращени-

Таблица 1

Состав производных целлюлозы, содержащих ангидроциклы

Продукт, №	Состав продукта до омыления				Состав продукта после омыления									
	найдено, %		степень замещения		найдено, %				степень замещения групп		количество 2,3-ангидроциклов на элементарное звено	степень замещения *		
	трифенилкарбинола	серы	трилилозных групп	тозилловых групп	серы	метоксигрупп	метоксигрупп после раскрытия	брома	тозилловых	метокси		по двойным связям	по кетогруппам	
I	71	5,25	1,1	0,89	0,5	0,6	2,6	8,8	0,06	0,07	0,23	0,29	0,19	
II	71	4,1	1,1	0,66	0,87	1,18	2,74	—	0,09	0,08	0,34	0,198	0,08	
III	67,1	5,25	1,00	0,91	0,6	0,65	1,24	—	0,07	0,08	0,087	0,273	0,11	
IV	67,1	5,05	1,00	0,87	0,34	1,01	1,74	—	0,03	0,05	0,05	0,26	0,10	

* Степени замещения по двойным связям и кетогруппам в продуктах II, III, IV и по кетогруппам в продукте I были рассчитаны по данным работы [4].

ем конфигурации. Использование этой реакции дает возможность получить новые полисахариды, отличающиеся от целлюлозы конфигурацией заместителей в элементарных звеньях.

В данной статье приведены результаты исследований по синтезу и изучению строения смешанного полисахарида, содержащего аминокпроппы, полученного взаимодействием 2,3-ангидропроизводного целлюлозы с аммиаком.

2,3-ангидропроизводные целлюлозы были синтезированы щелочным омылением трилилозных эфиров целлюлозы, полученных по методике [4]. Омыление осуществляли 0,7 н. раствором метилата натрия в абсолютном метаноле при 25° (продукт I, табл. 1), а также при температуре кипения растворов для продуктов II, III и IV.

Для характеристики состава продуктов омыления тритилтозилловых эфиров целлюлозы определяли остаточное содержание тозилльных групп (по содержанию серы) и метоксильных групп, образующихся при раскрытии ангидроциклов в процессе омыления. Количество эпоксициклов определяли по содержанию метоксильных групп после дополнительной обработки продукта раствором метилата натрия при 100°. Для продукта I было также определено количество двойных связей (по бромному числу) [5].

Данные о составе 2,3-ангидропроизводных целлюлозы приведены в табл. 1. Как видно из табл. 1, количество ангидроциклов на элементарное звено составляет от 0,05 до 0,34.

Все полученные при омылении препараты были подвергнуты обработке аммиаком в абсолютном метаноле при 100° в течение 60 час. В продуктах реакции определяли содержание азота по Дюма, серы и трифенилкарбинола.

С целью получения смешанных полисахаридов, не содержащих тритиловых групп, полученные аминопроизводные были подвергнуты детритилированию раствором HCl в хлороформе [6]. Полученные результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2

Состав продуктов взаимодействия 2,3-ангидропроизводных целлюлозы с аммиаком

Продукт, №	Состав продуктов реакции					
	найдено, %		степень замещения по аминогруппам		содержание N после детритилирования, %	степень замещения по аминогруппам после детритилирования **
	S	N	найдено	вычислено *		
I	0	1,77	0,56	0,34	4,28	0,54
II	0	1,92	0,58	0,43	—	—
III	0	1,3	0,35	0,15	—	—
IV	0	3,2	0,92	0,08	6,00	0,94

* Степень замещения по NH₂-группам рассчитана по содержанию эпоксициклов и тозилльных групп в продуктах омыления тритилтозиллового эфира целлюлозы.

** Содержание трифенилкарбинола после детритилирования во всех продуктах равно нулю.

При сопоставлении данных о составе исходных тритилтозилловых эфиров целлюлозы (табл. 1) с данными, приведенными в табл. 2, видно, что найденная степень замещения продукта реакции по аминогруппам в образцах I, III, IV значительно превышает рассчитанную для случая полного раскрытия 2,3-ангидроциклов аммиаком и одновременного замещения оставшихся после омыления тозилльных групп [3]. Этот факт, по-видимому, можно объяснить возможностью протекания побочных реакций аммиака с кетогруппами с образованием кетиминов [7] и с двойными связями полисахарида [8]. Однако это предположение требует дополнительного экспериментального подтверждения.

Были проведены предварительные исследования состава смешанного полисахарида на препаратах I и II, содержащих значительно больше 2,3-ангидроциклов на элементарное звено, чем препараты III и IV.

Указанные продукты подвергали гидролизу 72%-ной H₂SO₄ и соляной кислотой, насыщенной газообразным HCl до концентрации 42%. Аминосахара, отделенные от простых сахаров, исследовали методом бумажной хроматографии.

На хроматограмму наносили фракцию гидролизата смешанного полисахарида, содержащую аминосахара, а также свидетели — 3-альтрозамин и 2-глюкозамин.

3-альтрозамин был синтезирован по схеме: 1) α -метил-*d*-глюкозид [9], 2) 4,6-бензилиден- α -метил-*d*-глюкозид [10]; 3) 2-тозил-4,6-бензилиден- α -метил-*d*-глюкозид [12]; 4) 2,3-ангидро-4,6-бензилиден- α -метил-*d*-глюкозид [11]; 5) 3-амино-4,6-бензилиден- α -метил-*d*-альтрозид [12]; 6) 3-амино- α -метилальтрозид [12]; 7) солянокислая 3-аминоальтроза [12].

На всех стадиях синтеза чистоту конечного продукта контролировали по элементарному анализу и температуре плавления вещества. На стадиях 2, 3, 4, 5 полноту реакций контролировали также методом тонкослойной хроматографии на окиси алюминия.

Для солянокислой 3-аминоальтросы

Найдено, %: С 56; Н 4,6; N 6,3.
С₆H₁₄O₅ClN. Вычислено, %: С 56; Н 4,66; N 6,52.

Для разделения аминсахаров использовали следующие системы растворителей: А — пиридин — этилацетат — уксусная кислота — вода (4:6:1:3); Б — пиридин — этилацетат — уксусная кислота — вода (5:5:1:3); В — бутанол — этанол — вода (4:1:5).

Лучшее разделение достигнуто в системе А при трехкратном пропускании растворителей через хроматограмму. В качестве проявителя использовали 0,2%-ный раствор нингидрина в спирте.

Согласно данным хроматографии на бумаге, гидролизаты содержат 3-альтрозамин (R_f 0,67*), не содержат 2-глюкозамина. Кроме 3-альтрозамин, в гидролизатах находятся еще три продукта, проявляющиеся нингидрином. Элюирование каждого из продуктов и последующее пропускание растворов сахаров через хроматограмму не привело к дополнительному разделению пятен.

Указанные пятна на хроматограмме (R_f 0,58; 0,55 и 0,5; система растворителей — А) относятся, по-видимому, к сахарам, образующимся в результате протекания побочных реакций аммиака с двойными связями и кетогруппами смешанного полисахарида. Дальнейшие исследования по идентификации этих соединений проводятся нами в настоящее время.

Количественное определение 3-альтрозамин проводили в продукте I. Для этого 3-альтрозамин был элюирован с бумаги, дезаминирован при действии азотистой кислоты с последующей обработкой индолом в присутствии соляной кислоты [13]. Интенсивность окраски измерили на спектрофотометре СФ-4 в области 492—500 м μ . Найденное содержание 3-альтрозамин (0,0243 г при навеске полисахарида для гидролиза 0,0554 г) составляет 44% от общего содержания сахаров в гидролизате и хорошо совпадает с рассчитанным.

Была проведена количественная оценка соотношения аминсахаров по оптической плотности растворов продуктов взаимодействия дезаминированных аминсахаров с индолом. Максимумы поглощения аминсахаров, имеющих R_f 0,67 (3-альтрозамин); 0,58; 0,55; 0,50, лежат в области 492—500 м μ , а соотношение оптических плотностей этих аминсахаров составляет, соответственно, 7,3:1,2:1,4:1,0.

Как известно, раскрытие эпоксициклов 2,3-ангидропроизводных маннозы приводит к образованию 3-дезоксиг-3-аминоальтросы и 2-дезоксиг-2-аминоглюкозы в соотношении 9:1 [14]. Полученные нами данные показывают, что основной реакцией при взаимодействии аммиака с продуктами омыления тритилтозильного эфира целлюлозы, содержащими 2,3-ангидроциклы, является раскрытие α -окисных циклов с обращением конфигурации у С. 3. и образованием элементарных звеньев 3-дезоксиг-3-аминоальтросы.

Образование 2,3-ангидроциклов в макромолекуле целлюлозы связано с необходимостью изменения конформации элементарного звена [15].

* R_f сахаров рассчитывали для системы А.

Состав продуктов омыления 2(3)-О-тозилцеллюлозы

Состав тритилового эфира целлюлозы						Состав детритилированного эфира целлюлозы			Состав продукта омыления тозилитового эфира целлюлозы						
найдено, %			степень замещения			найденс, %			найдено, %			степень замещения			количество 2,3-ангидроциклов на элементарное звено
трифенилкарбинола	серы	хлора	по тритиловым группам	по тозилитовым группам	хлора	трифенилкарбинола	серы	степень замещения по тозилитовым группам	серы	хлора	метоксигрупп	метоксигрупп после раскрытия	хлора	метоксигрупп	
65,2	5,25	1,00	1,01	0,92	0,16	0	6,1	0,45	0	0,4	2,8	8,3	0,04	0,14	0,28
65,2	5,25	1,00	1,01	0,92	0,16	0	8,06	0,63	0	0,67	1,4	9,6	0,06	0,074	0,527

Наличие тритиловых групп в тритилтозилитовом эфире целлюлозы, очевидно, усиливает возникающие при этом напряжения и, следовательно, способствует протеканию побочных реакций.

Для сведения к минимуму побочных процессов нами была предпринята попытка синтеза 2,3-ангидроцеллюлозы щелочным омылением 2(3)-О-тозилцеллюлозы, полученной путем предварительного детритилирования тритилтозилита целлюлозы.

Полное удаление тозилитных групп из этого соединения достигается при обработке 2(3)-О-тозилцеллюлозы 0,7 н. раствором CH_3ONa в метаноле при температуре кипения раствора в течение 1,5 часа. Состав полученных при этом 2,3-ангидропроизводных целлюлозы приведен в табл. 3.

Как видно из приведенных данных, суммарное содержание эпоксициклов и метоксильных групп в молекуле смешанного полисахарида полностью совпадает со степенью замещения по тозилитным группам исходной 2(3)-О-тозилцеллюлозы. Этот вывод подтверждается отсутствием двойных связей в полученном продукте.

Некоторое снижение степени замещения по тозилитным группам при детритилировании является, очевидно, результатом частичного омыления тозилитных групп в тозилите целлюлозы, протекающим в кислой среде с разрывом связи O—S.

Следовательно, использование этого метода для синтеза 2,3-ангидропроизводных целлюлозы является более целесообразным, чем предложенного ранее. Хроматографическое разделение смешанного полисахарида с аминогруппами, полученного из препаратов 2,3-ангидроцеллюлозы, синтезированных по указанному методу, показало, что и в этом случае раскрытие α -окисных циклов происходит с преимущественным образованием элементарных звеньев 3-аминоальтрозы.

Экспериментальная часть

1. Синтез смешанного полисахарида, содержащего аминогруппы, раскрытием 2,3-ангидропроизводных целлюлозы аммиаком. К 1 г 2,3-ангидропроизводного целлюлозы, охлажденному в стальном автоклаве емкостью 100 мл до -10° , приливали 50 мл абсолютного метанола, насыщенного сухим аммиаком. Насыщение метанола проводили в течение часа при -40° , медленно пропуская аммиак, предварительно высушенный над щелочью и щелочью с поташом. По окончании реакции автоклав охлаждали до -10° , продукт промывали метанолом, сушили на воздухе, затем в сушильном шкафу при 40° до постоянного веса и анализировали.

2. Омыление 2(3)-О-тозилитового эфира целлюлозы. В двухгорлую кварцевую колбу с обратным холодильником помещали 1 г 2(3)-О-тозилитового эфира целлюлозы и приливали 50 мл 0,7 н. раствора натрия в абсолютном метаноле, пропускали аргон и кипятили раствор при 80° в течение 1,5 часа. После охлаждения продукт промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции по фенолфталеину, сушили в вакуумном эксикаторе над P_2O_5 и анализировали.

3. Разделение продуктов гидролиза. Полученный гидролизат нейтрализовали анионо-обменной смолой «Дауэкс 1 × 8». Сорбированные смолой сахара вымывали бидистиллятом до нейтральной реакции с нингидрином, концентрировали до 2—3 мл и пропускали через колонку (высота 200 мм, диаметр 20 мм), заполненную катионо-обменной смолой «Дауэкс 50». Вначале выделяли фракцию простых сахаров, затем аминоксахаров. Для этого через колонку пропускали 2 л бидистиллята. Полноту выделения простых сахаров контролировали по реакции с анилинфталатом. Затем через колонку пропускали 2 л 0,3 н. раствора HCl для выделения аминоксахаров. Полноту вымывания аминоксахаров из колонки контролировали по нингидринной реакции; раствор концентрировали и использовали для дальнейших анализов.

Выводы

1. Взаимодействием 2,3-ангидропроизводных целлюлозы с аммиаком осуществлен синтез смешанного полисахарида, содержащего элементарные звенья 3-аминоальтрозы.

2. Методом количественной хроматографии на бумаге исследован состав полученного смешанного полисахарида. Показано, что раскрытие α -окисных циклов, входящих в состав 2,3-ангидропроизводного целлюлозы, происходит с обращением конфигурации у C. 3. и количественным образованием 3-аминоальтрозы.

3. Разработан новый метод синтеза 2,3-ангидропроизводных целлюлозы, при использовании которого количество образующихся эпоксициклов составляет 70% от количества тозилных групп в исходной 2(3)-О-тозилцеллюлозе и образование побочных продуктов сведено к минимуму.

Московский текстильный
институт

Поступила в редакцию
6 IX 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Karrer, W. Wehrli, *Helv. Chim. acta*, 9, 591, 1926.
2. H. Scherer, O. Hussey, *J. Amer. Chem. Soc.*, 53, 2344, 1931.
3. С. Н. Данилов, И. С. Лишанский, *Ж. общ. химии*, 25, 2106, 1955.
4. Г. Н. Смирнова, Л. С. Гальбрайтх, З. А. Роговин, *Cellulose Chem. Technol.*, 1, 11, 1967.
5. С. Вайбель, *Идентификация органических соединений*, Изд-во иностр. лит., 1957, стр. 286.
6. I. R. Siddiqui, C. T. Bishop, G. A. Adams, *Canad. J. Chem.*, 39, 1595, 1961.
7. И. Губен, *Методы органической химии*, Госхимиздат, 1949, стр. 515.
8. К. Вейганд, *Методы эксперимента в органической химии*, Изд-во иностр. лит., 1952, стр. 222.
9. Ю. А. Жданов и др. *Практикум по химии углеводов*, Росвуиздат, 1963, стр. 55.
10. K. Freudenberg, *Ber.*, 61, 1758, 1928.
11. H. R. Bolliger, D. A. Prins, *Helv. Chim. Acta.*, 28, 465, 1945.
12. W. H. Meyers, G. J. Robertson, *J. Chem. Soc.*, 1943, 65.
13. Z. Dische, E. Bozenfreund, *J. Biol. Chem.*, 184, 517, 1950.
14. E. W. Bodycote, W. N. Haworth, E. L. Hirst, *J. Chem. Soc.*, 1934, 151.
15. *Успехи химии целлюлозы и крахмала*, под ред. Дж. Хонимена, Изд-во иностр. лит., 1962; В. Н. Степаненко, *Успехи химии*, 31, 1437, 1962.

SYNTHESIS OF MIXED POLYSACCHARIDE WITH AMINOGROUPS

S. I. Polykhina, L. S. Gal'braikh, Z. A. Rogovin

Summary

Mixed polysaccharide containing elementary units of 3-aminoaltrose has been synthesized by reaction 2,3-anhydrocellulose derivatives with ammonia. By means of quantitative paper chromatography composition of the products has been studied. Opening of α -oxide cycles of 2,3-anhydrocellulose derivative precedes with conversion of C₃ atom configuration to quantitative rising of 3-aminoaltrose. Novel way of synthesis of 2,3-anhydroderivatives of cellulose by saponification of 2(3)-O-tosyl ester resulting in 70% yield anhydrocycles on tosyl groups and minimum formation of side products has been proposed.