

СИНТЕЗ 6-С-АРИЛ(АЛКИЛ)БАРЕНИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

*Э. М. Аковбян, Е. А. Чайкина, Л. С. Гальбраих,
В. И. Брегадзе, О. Ю. Охлобыстин, З. А. Роговин*

До настоящего времени был описан метод синтеза борсодержащих эфиров целлюлозы действием на целлюлозу трипропилбората [1]. Однако связь C—O—B в полученном эфире легко гидролизуется уже в присутствии влаги воздуха. Поэтому эти борсодержащие производные целлюлозы не представляют существенного интереса.

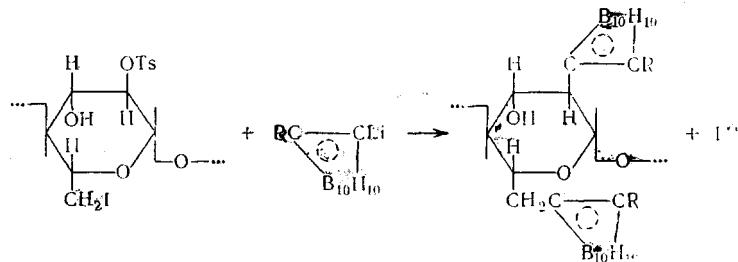
Недавно появились первые сообщения о синтезе баренов [2, 3] — нового класса соединений, устойчивых к действию окислителей, сильных кислот и обладающих высокой термической стабильностью.

Для синтеза разнообразных баренильных соединений используют литийорганические производные баренов, легко получаемые при действии бутиллития как на сам барен, так и на моноалкил- и моноарилбарены [4, 5].

Ранее некоторыми из нас был предложен метод синтеза 6-C-замещенных целлюлозы, основанный на реакции Вюрца между 6-иод-6-дезоксицеллюлозой и литийалкилами [6].

В данной работе этим методом мы впервые получили баренильные производные целлюлозы с высоким содержанием бора. В качестве исходных продуктов были использованы иоддезоксицеллюлоза со степенью замещения (С.З.) по иоду 0,85–1,0, содержащая небольшое количество вторичных тозильных групп (С.З. = 0,34–0,53) и монотозилат целлюлозы.

Реакция протекает по следующей схеме:



При нагревании иодтозилата целлюлозы (С.З. по иоду 0,88) при 40–45° с шестикратным мольным избытком фенилбарениллития в тетрагидрофуране и атмосфере аргона реакция завершается в течение 10 час. В этих условиях образуется баренильное производное целлюлозы с С.З. = 1,32.

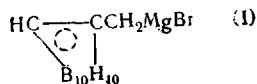
Образование баренильного производного целлюлозы с С.З. > 1 (при С.З. по иоду для исходного иодтозилата 0,88) показывает, что в процессе реакции происходит замещение не только атомов иода, но и частично тозильных групп. Этот вывод подтверждается тем, что при использовании в качестве исходного продукта тозилового эфира целлюлозы с С.З. = 1, в аналогичных условиях были получены баренильные производные целлюлозы с С.З. = 0,50.

Степень замещения баренильных производных целлюлозы сильно зависит от природы применяемого растворителя. Так, при взаимодействии иодтозилата целлюлозы (С.З. по иоду 0,88) с фенилбарениллитием в бензоле * были синтезированы продукты низкой степени замещения (С.З. =

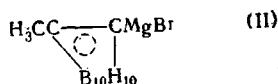
* Условия реакции те же, что и при осуществлении реакции в тетрагидрофуране.

= 0,07), что можно объяснить различной сольватирующей способностью тетрагидрофурана и бензола [8, 9].

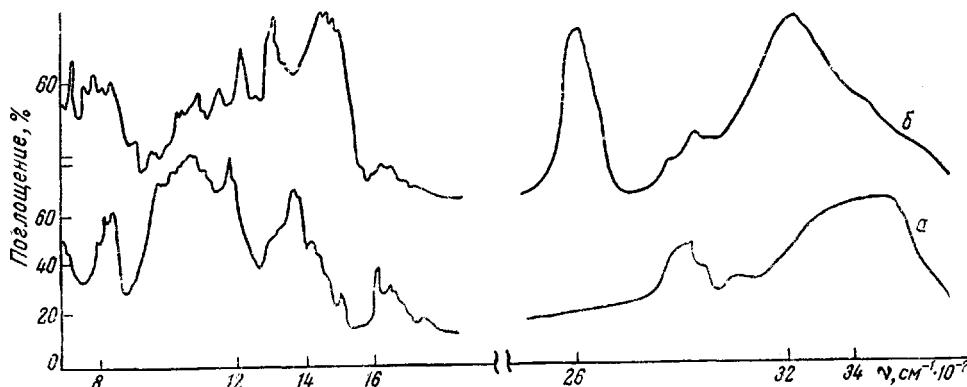
Наряду с литиевыми производными для введения баренильной группировки в макромолекулу производного целлюлозы могут быть использованы также и магнийорганические производные бромметилбарена, получаемые действием магния на бромметилбарен [10] в эфире —



и в тетрагидрофуране —



При взаимодействии иодтозилата целлюлозы с этими реагентами в одинаковых условиях получены 6-алкилбаренильные производные целлюлозы с различной степенью замещения, более низкой в тетрагидрофуране (С.З. = 0,06), чем в эфире (С.З. = 0,42). Этот факт может быть объяснен разной реакционной способностью баренильных реагентов Гриньяра



ИК-спектры исходного иодтозилата целлюлозы (а) и ее баренильного производного (б)

I и II. Так как реагент II образуется из I в результате изомеризации в тетрагидрофуране [11], а II обладает меньшей реакционной способностью, это и приводит к получению продукта более низкой степени замещения при проведении реакции в тетрагидрофуране.

Следует отметить, что в большинстве случаев при использовании реакции Вюрца для синтеза баренильных производных целлюлозы выход продуктов реакции значительно ниже теоретического. Это связано, по-видимому, с протеканием побочных процессов (расщеплением ацетальных связей и переходом низкомолекулярных продуктов деструкции в раствор).

Одной из побочных реакций является процесс диспропорционирования, приводящий к образованию целлюзозена. Протекание этой реакции доказано экспериментально определением количества двойных связей между C₅ — C₆ атомами элементарного звена макромолекулы баренильного производного целлюлозы.

Введение фенилбаренильной группировки в макромолекулу целлюлозы было подтверждено методом ИК-спектроскопии (рисунок).

В ИК-спектре 6-фенилбаренильного производного целлюлозы появляются интенсивные полосы поглощения валентных колебаний связи B—H

в области 2580—2600 см⁻¹, а также интенсивная полоса поглощения 1450 см⁻¹ (В—В-связь). Наряду с основными полосами поглощения, характерными для бареновой группировки, появляются полосы 700 и 760 см⁻¹, характерные для фенильной группы [12].

Полученные борсодержащие производные целлюлозы вполне устойчивы к гидролитическим воздействиям. Так, при кипячении баренильного производного целлюлозы (В = 33%) в воде в течение 2 час. содержание бора остается неизменным.

Экспериментальная часть

Фенилбарениллитий получали в бензоле взаимодействием фенилбарена [5] с *n*-бутиллитием [13] по методике [4].

Баренильные реагенты Гриньяра I и II были получены реакцией бромметилбара-на [3] с магнием по методике [10, 11].

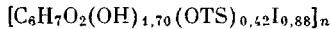
После тщательного удаления воздуха вакуумированием и заполнения системы аргоном в четырехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником, механической мешалкой и капельной воронкой, помещали 1 г соответствующего производного целлюлозы.

Затем добавляли по каплям раствор металлоорганического соединения в соответствующем растворителе (6 молей на элементарное звено макромолекулы целлюлозы). Реакционную смесь нагревали 10 час. при 40—45° или при температуре кипения эфира (в опытах, проведенных в среде эфира).

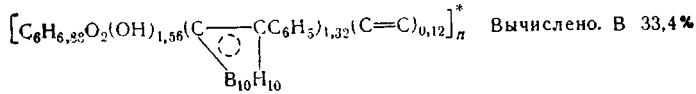
После гидролиза реакционной смеси баренильные производные целлюлозы промывали гексаном, эфиrom и водой до нейтральной реакции и отсутствия ионов I⁻, затем экстрагировали гексаном в аппарата Сокслета в течение 20 час., высушивали и анализировали. В продуктах реакции определяли содержание бора, иода, серы и бромное число.

На основании данных анализа баренильные производные целлюлозы имели следующий состав.

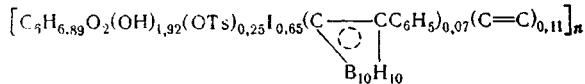
1. Продукт взаимодействия иодтозилата целлюлозы



с фенилбарениллитием. В тетрагидрофуране — найдено: В 33%; бромное число (б. ч.) 5,67.

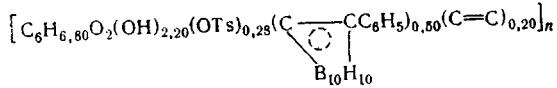


В бензоле — найдено, %: В 2,30; I 29,53; S 2,68; б. ч. 6,78.



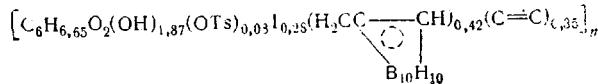
Вычислено, %: В 2,66, I 29,12; S 2,81.

2. Продукт взаимодействия монотозилата целлюлозы с фенилбарениллитием в тетрагидрофуране. Найдено, %: В 18,00; S 2,93; б. ч. 13,06.



Вычислено, %: В 17,70; S 2,93.

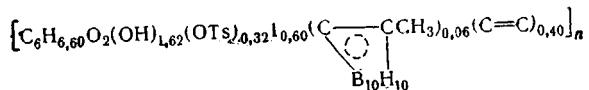
3. Продукт взаимодействия иодтозилата [C₆H₇O₂(OH)_{1,47}OTS_{0,53}I_{1,00}]_n с реагентом Гриньяра I в эфире. Найдено, %: В 17,90; I 13,90; S 1,45; б. ч. 30.



Вычислено, %: В 17,98; I 14,08; S 1,01.

* Пониженное содержание водорода объясняется частичным образованием двойных связей между атомами C₅—C₆ в результате реакции диспропорционирования.

Продукт взаимодействия этого же иодтозилата с реагентом Гриньера II в тетрагидрофuranе. Найдено, %: В 2,14; I 27,19; С 3,96; б. ч. 33.



Вычислено, %: В 2,30; I 27,38; С 3,61.

Выводы

1. Взаимодействием иодтозилата целлюлозы с фенилбарениллитием и баренильными реагентами Гриньера получен новый класс борсодержащих производных целлюлозы, устойчивых к гидролизу — баренильные производные целлюлозы с максимальной степенью замещения 1,32.

2. Показана возможность синтеза баренильных производных при использовании в качестве исходных продуктов тозиловых эфиров целлюлозы.

3. Отмечено влияние на степень замещения баренильных производных целлюлозы сольватирующей способности применяемого растворителя.

Московский текстильный институт
Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
8 VII 1967

ЛИТЕРАТУРА

- Я. Я. Макаров-Землянский, В. В. Герцев, Ж. общ. химии, **35**, 272, 1965.
- Л. И. Захаркин, В. И. Станко, В. А. Братцев, Ю. А. Чаповский, О. Ю. Охлобыстин, Изв. АН СССР, серия химич., 1963, 2238.
- T. L. Heying, J. W. Ager, Jr., S. L. Clark, D. J. Mangold, H. L. Goldstein, M. Gilman, R. J. Polak, J. W. Szymanski, Inorg. Chem., **2**, 1089, 1963.
- Л. И. Захаркин, В. И. Станко, А. И. Климова, Ю. А. Чаповский, Изв. АН СССР, серия химич., 1963, 2236.
- Л. И. Захаркин, В. И. Брегадзе, О. Ю. Охлобыстин, J. Organomet. Chem., **6**, 228, 1966.
- Э. И. Акобян, Л. С. Гальбрайх, О. Ю. Охлобыстин, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., **8**, 959, 1966.
- H. Gilman, N. Beaber, J. Amer. Chem. Soc., **47**, 522, 1925.
- О. Ю. Охлобыстин, Успехи химии, **36**, 34, 1967.
- E. A. Braude, Progress in Organic Chemistry, **3**, 172, 1955.
- M. Fein, J. Bobinski, N. Mayes, N. Schwartz, M. Sopen, Inorg. Chem., **2**, 1111, 1963.
- Ibid, **2**, 1097, 1120, 1963.
- Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
- К. А. Кочешков, Т. В. Талалаева, Синтетические методы в области металлоорганических соединений лития, натрия, калия, рубидия, цезия, т. 1, Изд-во АН СССР, 1949, стр. 26.