

УДК 66.095.26:678.744

**ПОЛУЧЕНИЕ 3-КЕТО-2,6-ДИ-О-ТОЗИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ
И 3-АМИНО-3-ДЕЗОКСИ-2,6-ДИ-О-ТОЗИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ**

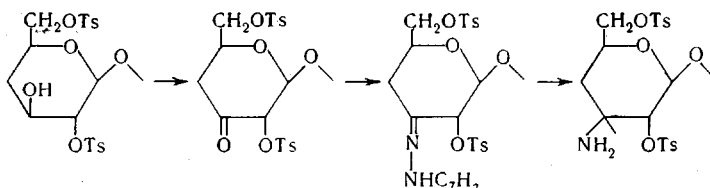
Р. Г. Крылова, В. Арипханов, О. П. Голова

До последнего времени отсутствовали пути получения дезоксипроизводных целлюлозы, избирательно замещенных по одной из ее вторичных гидроксильных групп. Гидроксильная группа у третьего углеродного атома глюкопиранозного звена характеризуется особенно затрудненной реакционной способностью. Недавно нами сообщено о пути синтеза 3-амино-3-дезоксиг-6-О-третилцеллюлозы на основе реакции конденсации 2,3-диальдегид-6-О-третилцеллюлозы с *n*-толилгидразином [1].

В дальнейших поисках путей синтеза дезоксипроизводных целлюлозы с замещением гидроксильной группы именно у одного из ее вторичных углеродных атомов мы обратили внимание на ряд новых мягких окислителей спиртовых групп до кетогрупп, избирательно окисляющих одну из вторичных спиртовых групп в моносахаридах — комплекс хромового ангидрида с пиридином и диметилсульфоксид с уксусным ангидридом [2, 3].

В ходе выполнения данной работы были опубликованы результаты немецких исследователей, убедительно показавших, что в 6-О-третилцеллюлозе под действием диметилсульфоксида и уксусного ангидрида окисляются гидроксильные группы как у второго, так и у третьего углеродного атома (4). Показанная недостаточная избирательность данного процесса окисления не позволила бы нам достичь поставленной цели: найти через промежуточное образование 3-кето- или 2-кетоцеллюлозы пути синтеза С-производных целлюлозы с заместителем либо у третьего, либо у второго углеродного атома.

Мы избрали путь проведения ряда реакций по третьему углеродному атому в 2,6-ди-О-тозилцеллюлозе, полагаясь на известный факт, что с *n*-толуолсульфохлоридом в среде пиридина при нормальной температуре реагируют в целлюлозе гидроксильные группы именно у шестого и второго углеродных атомов. Первой нашей задачей было выяснить возможность окисления мягким окислителем гидроксильной группы у третьего углеродного атома и попытаться получить 3-амино-3-дезоксигцеллюлозу восстановлением гидразона 3-кетоцеллюлозы:



Для тозилрования использовали гидратцеллюлозу, полученную омылением вторичного ацетата водным раствором аммиака [5] и охарактеризованную полным отсутствием ацетильных групп.

Тозилирование проводили по описанной методике [6]. Полученную 2,6-ди-О-тозилцеллюлозу характеризовали элементарным анализом.

Найдено, %: С 50,74; Н 4,65; S 13,20; 13,83.
Вычислено, %: С 51,06; Н 4,63; S 13,60.

Для окисления сначала опробовали действие комплекса хромового ангидрида с пиридином на тритилцеллюлозу. ИК-спектр показал присутствие С=О-групп и сохранение тритильных групп. Продукт имел темную окраску. В дальнейшем мы перешли на окисление диметилсульфоксидом с уксусным ангидридом.

Окисление 2,6-ди-О-тозилцеллюлозы смесью диметилсульфоксида и уксусного ангидрида проводили по описанной методике [3] с изменением продолжительности реакции от 30 час. до 7 суток. Полученную 3-кето-2,6-дитозилцеллюлозу характеризовали элементарным анализом. Кетогруппу идентифицировали ИК-спектроскопией (наличием интенсивной полосы поглощения С=О 1760 см^{-1} [7]). Содержание кетогрупп определяли гидроксиламинным методом. Элементарный анализ указывает на отсутствие отщепления тозилых групп в условиях окисления.

Конденсацию 3-кето-2,6-ди-О-тозилцеллюлозы с *n*-толилгидразином проводили в ранее описанных условиях [1]. В условиях реакции конденсации содержание тозильных групп также не изменялось. В продукте конденсации 3-кето-2,6-ди-О-тозилцеллюлозы полной степени окисления содержание азота должно быть 4,88%. Во всех полученных нами образцах найдено азота от 2,29 до 3,22%. ИК-спектр указывал небольшое поглощение в области 1760 см^{-1} . Таким образом, в примененных условиях конденсации с *n*-толилгидразином в реакцию вступают не все кетогруппы дитозилцеллюлозы. В ИК-спектрах конденсированных продуктов найдена интенсивная полоса поглощения 1520 см^{-1} .

Реакцию восстановления толилгидразона 3-кето-2,6-ди-О-тозилцеллюлозы проводили в описанных ранее условиях [1]. Продукт восстановления характеризовали содержанием серы, азота, нингидринной реакцией и ИК-спектром. Применяли заведомо жесткие условия восстановления, чтобы провести одновременно как восстановление гидразонной группировки, так и полное детозилирование. Известно, что в менее жестких условиях восстановления тозильных производных сахаров с использованием в качестве катализатора никеля Реня происходит полное десульфирование с образованием как исходных сахаров, так и их ангидропроизводных в зависимости от взаимного расположения тозильных и спиртовых групп [8]. Однако имеются сообщения и о сохранении тозильной группы у второго углеродного атома глюкопиранозного цикла в левоглюкозанае или вернее лишь о частичном ее восстановлении в условиях, близких к примененным нами [9]. Результаты анализа продуктов восстановления гидразона 3-кето-2,6-дитозилцеллюлозы указывают на сохранение значительного количества тозильных групп. При полном сохранении тозильных групп содержание серы в восстановленных продуктах должно быть 13,7%, найдено 9,78—11,8%. Обесцвечивание восстанавливаемого раствора, практическое исчезновение в ИК-спектре полосы поглощения 1520 см^{-1} и появление интенсивной нингидринной реакции указывает на то, что восстановление гидразонной группы прошло, и азот, содержащийся в продуктах восстановления, является аминным.

Направление реакции детозилирования неизвестно, что затрудняет представление о точном составе макромолекулы 3-амино-3-дезокситозилцеллюлозы, полученной в результате проведения реакции восстановления. Направление реакции детозилирования в примененных нами условиях восстановления требует специального исследования. Состав конечного продукта усложнен еще и тем, что 2,6-ди-О-тозилцеллюлоза в результате ряда побочных реакций, протекающих при ее получении, содержит небольшое количество галоида и пиридинового радикала.

Однако использование 2,6-ди-О-тозилцеллюлозы дало нам возможность провести реакции окисления, конденсации и восстановления в растворах органических растворителей и показать принципиальную возможность получения с применением данных реакций соответствующих производных целлюлозы (кетогидразона и amino-) по третьему углеродному атому глюкопиранозного звена.

Выводы

1. Действием мягкого окислителя на 2,6-ди-О-тозилцеллюлозу получена 3-кето-2,6-ди-О-тозилцеллюлоза.
2. Восстановлением гидразона 3-кето-2,6-ди-О-тозилцеллюлозы получена 3-амино-3-дезокситозилцеллюлоза.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
29 IV 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Г. Крылова, С. Н. Рядовская, О. П. Голова, Высокомолек. соед., **A9**, 993, 1967.
2. J. S. Burton, W. G. Overend, N. R. Williams, J. Chem. Soc., 1965, 3433.
3. J. D. Albright et al., J. Amer. Chem. Soc., **87**, 4214, 1965.
4. K. Bredereck, Tetrahedron Letters, **8**, 695, 1967.
5. R. L. Whistler, Methods in Carbohydrate Chemistry, Acad. Press, New York — London, v. III, 1963, p. 329.
6. K. Hess, N. Ljubitsch, Liebig's Ann. Chem., **507**, 62, 1933.
7. Н. К. Кочетков, А. Ф. Бочков, Б. А. Дмитриев, А. И. Усов, О. С. Чижев, В. Н. Шибаев, Химия углеводов, изд-во «Химия», 1967, стр. 58.
8. R. S. Tipson, Advances in carbohydrate Chemistry, Acad. Press, New York, 1953.
9. M. Cerný, J. Pačák, Coll. Czechoslov. Chem. Commun., **27**, 94, 1962.

УДК 541.64:678.675

СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ТРИМЕЛЛИТОВОГО АНГИДРИДА

*С. Р. Рафиков, Б. А. Жубанов, С. А. Маишев,
К. В. Прокофьев, Е. И. Атаназевич*

Синтез полимеров, обладающих повышенной термостабильностью, приобретает все большее значение, так как такие полимеры находят широкое применение в различных областях промышленности. Особое внимание, в связи с этим, привлекают полимеры, содержащие конденсированные циклы в цепи макромолекулы. Так, например, все большее практическое значение приобретают полиимиды, полученные из пиромеллитового диангидрида и различных ароматических диаминов, которые обладают высокой теплостойкостью в сочетании с другими полезными физико-механическими свойствами [1, 2]. Подобных свойств следует ожидать от полимеров, полученных на основе ангидрида тримеллитовой кислоты.

Следует заметить, что до настоящего времени тримеллитовый ангидрид использовали, в основном, для синтеза полиэфиров, которые обладали хорошими изоляционными свойствами и образовывали прочные и гибкие пленки, устойчивые к действию щелочей и воды [3—6]. По синтезу полиамидоимидов в литературе имеются лишь единичные данные [7, 8].

В настоящей работе нами приведены результаты исследований по синтезу ряда полимеров на основе тримеллитового ангидрида и различных диаминов и изучены некоторые свойства полученных полиамидоимидов.

Результаты и их обсуждение

Реакцию поликонденсации тримеллитового ангидрида (ТМА) с диаминами осуществляли в две стадии.