

УДК 541.64:547(458.82+297.1)

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НИТРАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ
С ХЛОРАНГИДРИДАМИ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ*A. И. Поляков, В. В. Смагин*

Несмотря на то, что в литературе имеются данные о возможности гомолитического или гетеролитического распада нитроэфиров под влиянием неорганических кислот [1], до настоящего времени все еще отсутствуют систематические исследования в этом направлении.

Обнаруженная в [2] способность бромала, хлорала, двуокиси серы и малононитрила к взаимодействию с нитратами целлюлозы (НЦ) свидетельствует о возможности участия в реакции и других органических соединений, обладающих значительно меньшей, чем минеральные кислоты, электрофильтностью.

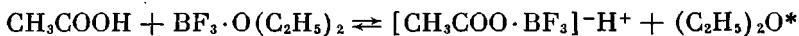
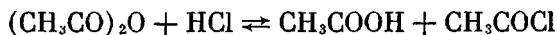
В данной работе продолжены исследования в этом направлении и изучены реакции хлорангидридов уксусной, трихлоруксусной и бензойной кислот с НЦ.

Чтобы исключить возможность протекания реакции между гидроксильными группами НЦ и хлорангидридами кислот для синтезов использовали не содержащие свободных гидроксильных групп ацетилнитрат целлюлозы (АНЦ) [2] и тринитрат целлюлозы (ТНЦ) [3].

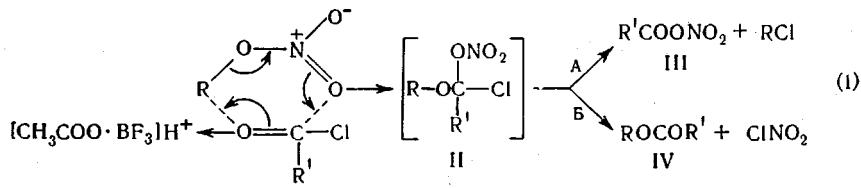
Предварительные опыты показали, что при обработке АНЦ хлористым ацетилом (ХА) не происходит с заметной скоростью отщепление нитратных групп. При проведении реакции в присутствии каталитических количеств $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ не удается осуществить быструю денитрацию АНЦ и ТНЦ, используя свежеперегнанный ХА, тогда как реагент, который хранился в течение нескольких месяцев, в аналогичных условиях легко реагирует (таблица, опыты 1—5).

Наиболее вероятными продуктами, которые могут образоваться при хранении ХА и оказывать сокаталитический эффект, являются уксусный ангидрид и хлористый водород. Было показано, что ни уксусный ангидрид, ни 4,6%-ный раствор HCl в этилацетате в присутствии $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ не отщепляют нитратные группы в АНЦ. В то же время при взаимодействии ХА с АНЦ в присутствии $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, HCl и уксусного ангидрида реакция протекает легко (таблица, опыты 1, 2). Это позволило высказать предположение о том, что как HCl, так и уксусный ангидрид принимают участие в реакции.

В соответствии с высказанным ранее предположением [2], реакция может быть представлена следующей схемой [4, 5]



* В соответствии с данными [5] реакция может протекать по более сложной схеме с образованием $\text{BF}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ или $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, которые являются сильными кислотами.



где R — остаток АНЦ, ТНЦ; R' — CH₃, CCl₃, C₆H₅.

Из двух возможных направлений распада промежуточно получающегося производного ортоэфира (II) путь Б в соответствии с данными [6] является наиболее вероятным, что хорошо согласуется с результатами элементарного анализа (таблица, опыты 11, 13) *. Учитывая высокую поляр-

Взаимодействие НЦ с хлорангидридами кислот при 97°

Опыт, №	Реакционная смесь, г					Время, часы	Результаты анализа, %		Выход, г
	АНЦ ¹	RCOCl ²	BF ₃ ·O(C ₂ H ₅) ₂	(CH ₃ CO) ₂ O	CH ₃ OH		Cl	N	
1	0,2	5,5	0,05	0,04	0,03	1,5	1,82; 1,76	1,59; 1,85	0,1
2	0,2	5,5	0,05	0,04	0,03	3,0	4,69; 4,60	Нет	0,16
3	0,2	5,5	—	—	—	1,5	0,45; 0,46	11,18; 11,16 ³	0,2 ³
4	0,2	5,5	0,05	—	—	3,0	2,23; 2,26	Нет	0,16 ³
5	0,2	5,5	0,05	—	—	5,0	Следы	6,58; 6,57	0,2
6	0,2	—	0,05	5,4	—	5,0	Нет	7,06; 7,08	0,18 ⁴
7	0,2	4,0	0,05	0,04	0,03	3,0	14,57; 14,65	Нет	0,1
8	0,2	4,0	0,05	0,04	0,03	3,0	13,93; 13,66	Следы	0,1
9	1,0	20,0	0,05	0,04	0,03	6,0	18,37; 18,39	Нет	0,8
10	1,0	20,0	0,05	—	—	6,0	16,03; 16,09	Нет	0,7
11	1,0	15,9	0,05	0,04	0,03	1,5	3,95; 4,01	Нет	0,5 ⁶
12	0,2	9,7	0,05	—	—	1,5	1,33; 1,05	5,23; 5,35	0,2
13	0,2	9,7	0,05	0,04	0,03	9,0	5,06; 5,59	Нет	0,16 ⁷

¹) Найдено, %: С 30,16; 30,32; Н 3,38; 3,45; N 10,59; 10,86. C₆H₅O₂(OCOCH₃)_{0,7}(ONO₂)_{2,3}. Вычислено, %: С 30,11; Н 3,08; N 10,92.

²) R=CH₃ (опыты 1—5); CCl₃ (опыты 7—10); C₆H₅ (опыты 12, 13); в опыте 11 использовали смесь CCl₃COCl и CH₃COCl, соответственно 4,9 и 11 г.

³) Использовали неперегнанный ХА.

⁴) Найдено, %: С 37,98; 37,67; Н 4,16; 4,02. C₆H₅O₂(OCOCH₃)_{1,58}(ONO₂)_{1,4}(OH)_{0,05}.

Вычислено, %: С 37,64; Н 4,03; N 6,76.

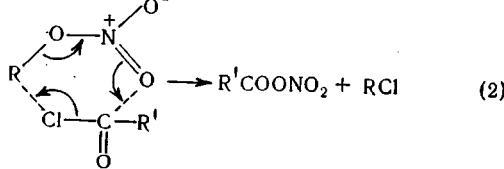
⁵) Использовали ТНЦ [3].

⁶) Найдено, %: С 47,25; 46,91; Н 5,49; 5,69. C₆H₅O₂(OCOCH₃)₂. Вычислено, %: С 50,00; Н 5,55.

⁷) Найдено, %: С 63,09; 62,66; Н 4,52; 4,89. C₆H₅O₂(OCOCH₃)_{0,7}(OCOC₆H₅)_{2,3}.

Вычислено, %: С 63,6; Н 4,53.

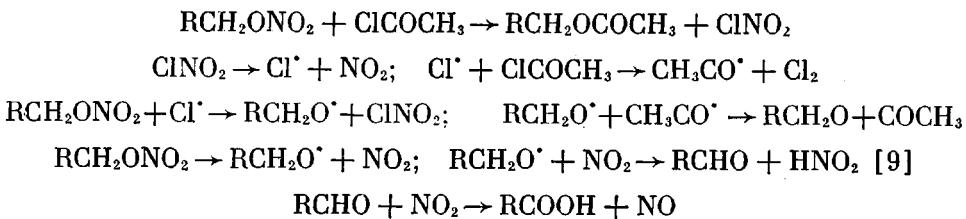
ность связи С—Cl, нельзя без дополнительных исследований исключить возможность получения хлорсодержащих продуктов (таблица, опыты 1, 2, 4, 13) по следующей схеме:



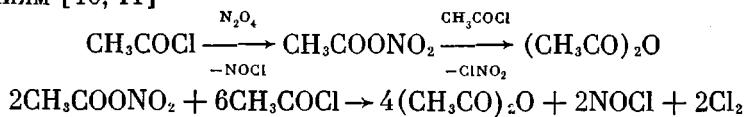
* Дополнительно показано, что бензилнитрат реагирует с ХА (катализатор BF₃·O(C₂H₅)₂, 97°, 15 час.) с образованием реакционной смеси, состоящей по данным газожидкостной хроматографии из 54% бензилацетата, 38% бензилнитрата и 8% неидентифицированных продуктов.

И, наконец, хлор может вводиться при расщеплении 1,4-ацетальной связи АНЦ под влиянием ХА в присутствии $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, подобно тому, как это наблюдалось ранее при взаимодействии ХА с целлюлозой и ее производными [7]. Только в этом случае образование лабильной C_1-Cl -связи в процессе расщепления позволяет объяснить тот факт, что основным продуктом гидролиза является глюкоза.

Образующийся при распаде по схеме (1) хлористый нитроний, в соответствии с имеющимися данными [8], может дать начало радикальному механизму протекания реакции, приводящей к получению как ацетатов, так и продуктов окисления целлюлозы



Действительно, при последующем определении в продукте (таблица, опыт 2) найдено 3,4% COOH-групп. Низкое содержание COOH-групп, по-видимому, обусловлено тем, что образующиеся в процессе реакции окислы азота могут взаимодействовать с взятым в избытке ХА по следующим направлениям [10, 11]

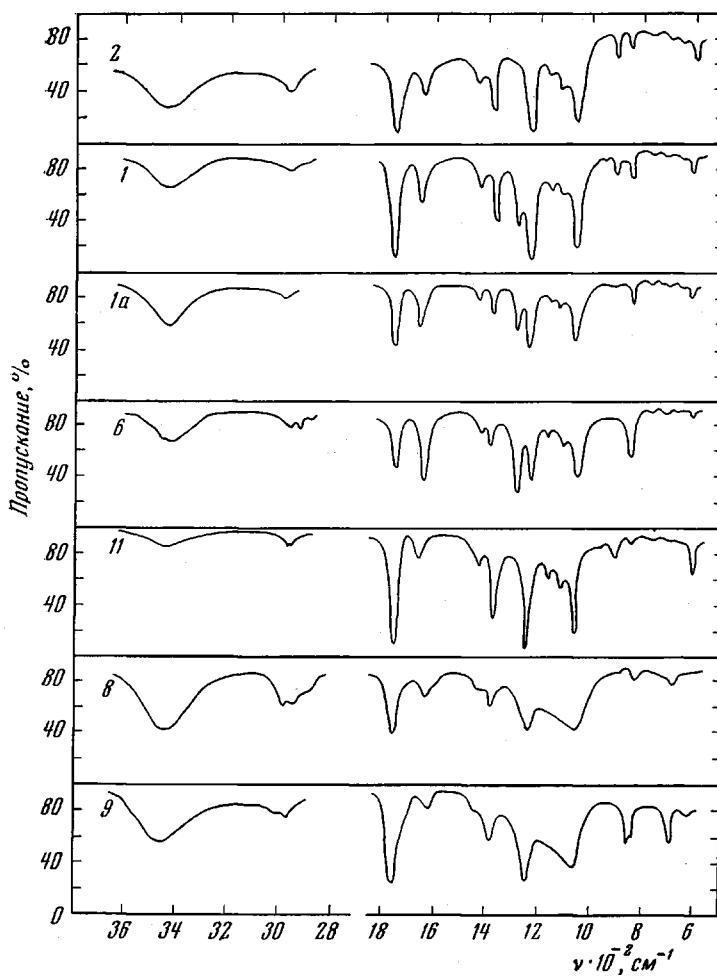


Несколько неожиданные результаты были получены при введении в реакцию с АНЦ и ТНЦ хлористого трихлорацетила. Степени замещения α по OCOCCl_3 -группам, рассчитанные по содержанию хлора, в отличие от α продуктов реакции с ХА и хлористым бензоилом, оказались значительно ниже.

Конечные продукты реакции, по данным элементарного анализа (таблица, опыты 7–10), не содержат азота, нацело растворимы в разбавленных растворах щелочей (0,5 н. NaOH) с образованием желтых гомогенных растворов, подобно монокарбоксилцеллюлозе. После гидролиза и последующего хроматографирования на бумаге продукта гидролиза параллельно с гидролизатом монокарбоксилцеллюлозы (14,7% COOH) получены одинаковые хроматограммы.

Кроме того, результаты анализа продукта реакции АНЦ со смесью хлорангидридов уксусной и трихлоруксусной кислот (таблица, опыт 11) также подтверждают большую реакционную способность ХА. Несоответствие с установленной ранее зависимостью реакционной способности реагента от электрофильной силы заместителя, находящегося у реакционного центра [2], по-видимому, обусловлено стерическими факторами.

Полученные экспериментальные результаты хорошо согласуются с данными ИК-спектроскопии. Преимущественное образование по схеме (1) в качестве основного продукта эфира целлюлозы с уксусной кислотой (рисунок, спектры 1, 2, 11) подтверждается увеличением интенсивности поглощения в области 1750, 1240, 600 cm^{-1} (OCOCH_3 -группа). Полосу около 900 cm^{-1} (таблица, опыты 1, 2), по-видимому, можно отнести к колебаниям метиленовой группы [12]. Введение OCOCCl_3 -группы при реакции хлористого трихлорацетила с АНЦ и ТНЦ подтверждается наличием в спектрах продуктов взаимодействия (спектры 8, 9) двух полос 680, 845 cm^{-1} , которые относятся к колебанию CCl_3 -группы в трихлорацильных остатках [13]. Кроме того, значительное изменение спектра этих продуктов в области 1380, 1420 cm^{-1} (вивелирование частоты 1420 cm^{-1}) свидетельствует о



ИК-спектры продуктов реакции. Номера спектров соответствуют номерам образцов в таблице; 1а — образец 1, содержащий 3% N и 1% Cl

существенных изменениях у C₆ атома элементарного звена целлюлозы ($-\text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{COO}-$) [12].

Результаты элементарного анализа и ИК-спектроскопии свидетельствуют о том, что реакция первоначально протекает по направлению (1) и лишь после некоторого индукционного периода, в течение которого происходит накопление хлористого нитрония, радикальный механизм становится определяющим.

Показано, что применение в качестве катализаторов AlCl₃, SnCl₄, ZnCl₂, TiCl₄ приводит к сильной деструкции и осмолению продуктов реакции, а HgCl₂ и (C₆H₅)₂SnCl₂ в принятых условиях не катализируют реакцию.

Экспериментальная часть

Азот определяли по методу Дюма. Карбоксильные группы определяли кальций-ацетатным методом [14].

Ацетилнитрат целлюлозы получен по методике [2]. Продукт волокнистого строения, белый, растворим в ХА, этилацетате, ацетоне, тетрагидрофуране, нерастворим в петролейном эфире, хлористом трихлорацетиле. ИК-спектр: 1750, 1240, 600 cm^{-1} (OCOCH₃); 1640, 1280, 840 cm^{-1} (ONO₂).

Тринитрат целлюлозы получен из хлопкового волокна по способу [3]. ИК-спектр: 1640, 1280, 840 cm^{-1} (ONO₂).

Реакция ацетилнитрата целлюлозы с хлористым ацетилом (типовей опыт). 0,2 г АНЦ помещали в ампулу, добавляли 5,5 г ХА, 0,05 г $\text{BF}_3\text{O}\cdot(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, 0,04 г уксусного ангидрида, 0,03 г метанола. Ампулу запаивали и нагревали на кипящей водяной бане 3 часа. Спустя 5—10 мин. выделялись бурье пары окислов азота. Реакционную смесь выливали в сухой диэтиловый или цетролейный эфир, осадок отфильтровывали и экстрагировали диэтиловым эфиром в аппарате Сокслета 10 час., сушили под вакуумом над P_2O_5 при 80° до постоянного веса. Полученный белый порошок растворим в ацетоне, этилацетате, содержит 4,69% хлора, азот отсутствует. Выход 0,16 г.

Гидролиз продуктов проводили по методике [2].

Хроматография на бумаге, нисходящая и восходящая, выполнена в системах: этилацетат — уксусная кислота — насыщенный водный раствор борной кислоты (9 : 1 : 1); *n*-бутанол — уксусная кислота — вода (4 : 1 : 5); бумага ленинградской фабрики «Гознак». Проявители: метапериодат калия — бензидин, кислый анилинфталат.

Выводы

Показано, что хлорангидриды карбоновых кислот взаимодействуют с нитратами целлюлозы с преимущественным замещением нитратной группы на О-ацильный остаток. Предложен механизм протекания реакции.

Иркутский институт
органической химии
СО АН СССР

Поступила в редакцию
3 XI 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Boschan, R. T. Merrow, R. W. Van Dolan, Chem. Revs., **55**, 485, 1955; Р. А. Славянская, Ж. общ. химии, **27**, 844, 1957; R. Boschan, A. Landis, J. Organ. Chem., **25**, 2012, 1960.
2. А. И. Поляков, Л. Н. Спиридонова, Высокомолек. соед., **B10**, 637, 1968; А. И. Поляков, Л. Н. Спиридонова, Изв. АН СССР, серия химич., 1969, 1562; М. Ф. Шостаковский, А. И. Поляков, Л. А. Полякова, Н. А. Ланина, Изв. АН СССР, серия химич., 1969, 2625; А. И. Поляков, М. С. Добржанская, Изв. АН СССР, серия химич., 1970, 1919.
3. A. Bouchonnet, M. Trombe, C. Petitpas, Compt. rend., **197**, 63, 1933.
4. K. Hess, W. Weltzien, S. Messmer, Liebigs Ann. Chem., **435**, 44, 1924.
5. С. В. Завгородний, Ж. общ. химии, **22**, 1781, 1952; А. В. Топчиев, С. В. Завгородний, Я. М. Паушкин, Фтористый бор и его соединения как катализаторы в органической химии, изд-во АН СССР, 1956.
6. L. Heslinga, G. J. Katerberg, J. F. Arends, Recueil trav. chim., **76**, 969, 1957.
7. H. Skraup, E. Geinsperger, Monatsch. Chem., **26**, 1969, 1905; K. Hess, W. Weltzien, S. Messmer, Liebigs Ann. Chem., **435**, 44, 1924.
8. B. N. Shechter, F. Conrad, A. L. Daulton, R. B. Karlan, J. Amer. Chem. Soc., **74**, 3052, 1952; J. Brand, J. Stevens, J. Chem. Soc., 1958, 629.
9. Е. Д. Каверзнова, А. С. Салова, Изв. АН СССР, серия химич., 1959, 344.
10. Н. В. Светлаков, Н. Н. Степанова, Н. К. Шафигуллин, Ж. органич. химии, **5**, 2246, 1969.
11. O. Diels, H. Okada, Ber., **44**, 3333, 1911.
12. Р. Г. Жбанков, Инфракрасные спектры целлюлозы и ее производных, Минск, 1964.
13. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
14. G. Davidson, J. Text. Inst., **39**, 59, 1948.

INTERACTION OF CELLULOSE NITRATE WITH CARBOXYLIC ACIDS CHLORIDES

A. I. Polyakov, V. V. Smagin

Summary

Cellulose esters have been prepared by interaction of cellulose nitrate with chlorides of acetic, trichloroacetic and benzoic acids in the presence of $\text{BF}_3\cdot\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. The reaction is shown to occur with predominant substitution of the nitrate group by the acyl group, glucose being the main hydrolysis product of the compounds studied.