

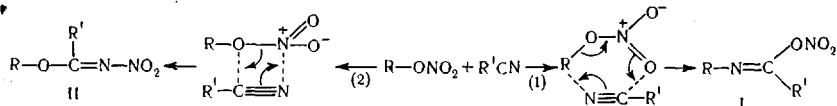
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НИТРАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С НИТРИЛАМИ

А. И. Поляков, М. С. Добржинская, Л. П. Нестерова

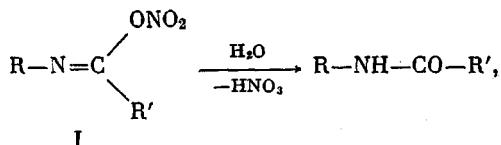
Несмотря на доступность, нитраты целлюлозы ограниченно используют для синтетических превращений. Имеются данные о получении на их основе преимущественно некоторых производных дезоксицеллюлоз по реакциям нуклеофильного замещения [1].

В данной работе продолжены исследования взаимодействия ацетилнитрата целлюлозы (АНЦ) с соединениями, содержащими полярные кратные связи [2]. В качестве реагентов были использованы ацетонитрил и малононитрил.

В соответствии с ранее высказанным предположением [2], реакция может протекать по механизму согласованного переноса электронов в четырех- или шестичленном циклах, причем строение получающихся продуктов будет различно

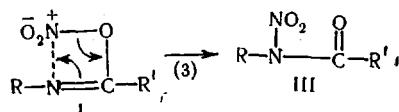


Возможность реализации направления (1) подтверждается данными [3]. Показано, что трифенилметилнитрат взаимодействует с ацетонитрилом с образованием нестабильного кристаллического продукта, разлагающегося с выделением окислов азота при комнатной температуре и легко превращающегося при обработке водным спиртом в N-трифенилметилацетамид. Можно предложить следующую схему его получения:

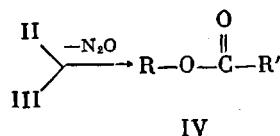


где $R = -C(C_6H_5)_3$; $R' = -CH_3$.

Продукт I, по-видимому, будет обладать не только пониженной термической и гидролитической устойчивостью, но и склонностью к изомеризации, подобно наблюдавшейся ранее для диалкилкарбамилнитратов [4], в замещенные N-нитро-N-ациламиды



Соединения II и III в соответствии с данными [5] распадаются по схеме



Таким образом, на основании изложенного выше при протекании реакции по направлениям (1) и (2) можно было ожидать образования продуктов, имеющих соответственно строение I, III и IV или II и IV, где R — остаток целлюлозы, $R' = CH_3$, NCC_2H_5 .

Результаты анализа получающихся соединений удовлетворительно согласуются как с установленной ранее [2] реакционной способностью кратных связей, так и с преимущественным протеканием взаимодействия по направлению (1). Из данных, приведенных в таблице, следует, что малононитрил значительно более реакционноспособен, чем ацетонитрил.

Мы считаем, что это обусловлено большей электрофильностью CN-группы малононитрила [2], а также, по-видимому, дополнительной возможностью для стабилизации переходного состояния в результате невалентного взаимодействия π -орбиталей, не участвующих в реакции кратных связей нитрильной и нитратной групп.

Для реакции с малононитрилом, проводимой без катализатора, характерны два периода. Первый — до выделения окислов азота и спустя 3 часа с момента их появления (продукты 1, 2 и 3 (таблица)). Выделенное на этой стадии производное целлюлозы (продукт 2) имеет привес ~20% и содержит азота больше, чем исходный АНЦ. Второй период, когда появившиеся окислы азота постепенно исчезают, по-видимому, в результате

Условия реакции АНЦ с нитрилами и результаты анализа продуктов при 100°

Продукт, №	Реагенты	Соотноше- ние АНЦ : нитрил : добавка, амоль	Продолжи- тельность реакции, часы	Найдено, %			Брутто- формула
				C	H	N	
1	$\text{CH}_2(\text{CN})_2$	1 : 50	3	30,81 30,71	2,94 3,03	10,63 10,90	—
2	То же	1 : 50	7	32,75 32,69	3,56 3,41	12,40 12,49	$\text{C}_3\text{H}_{3,9}\text{NO}_{3,3}$
3	»	1 : 50	10	32,64 32,80	3,73 3,88	12,44 12,15	$\text{C}_3\text{H}_{4,2}\text{NO}_{3,3}$
4	»	1 : 50	13	36,25 36,20	4,02 4,11	7,37 7,21	$\text{C}_6\text{H}_8\text{NO}_6$
5	$\text{CH}_2(\text{CN})_2 : \text{BF}_3 \cdot$ $\cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	1 : 50 : 0,35	2	40,51 40,44	4,16 4,23	6,87 7,04	$\text{C}_{6,8}\text{H}_{8,4}\text{NO}_6$
6	$\text{CH}_2(\text{CN})_2 :$ $\cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$	1 : 50 : 0,3	9	31,43 31,16	3,67 3,59	13,37 13,15	$\text{C}_{2,9}\text{H}_4\text{NO}_{3,5}$
7	CH_3CN	1 : 300	15	—	—	9,99 9,91	—
8	$\text{CH}_3\text{CN} : \text{BF}_3 \cdot$ $\cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	1 : 300 : : 0,35	15	32,15 32,50	3,99 4,04	3,93 8,82	—

легко идущей реакции с малононитрилом [6], характеризуется четко выраженным термическим распадом продукта с выделением N_2O .

Результаты элементного анализа (таблица) удовлетворительно соглашаются с этим предположением — первоначально отношение N / O увеличивается, как следствие реакции АНЦ с малононитрилом, затем происходит резкое его уменьшение.

Ряд полученных соединений был подвергнут кислотному гидролизу (продукты 2 и 3). При исследовании продуктов гидролиза методом хроматографии на бумаге обнаруживается только глюкоза. Это обусловлено, по-видимому, легко идущим под влиянием H_2SO_4 распадом [7] производных аминодезоксицеллюлозы до соединения IV, в результате гидролиза которого образуется глюкоза.

Подтверждением возможности протекания такого процесса могут служить мягкие условия взаимодействия АНЦ с малононитрилом в присутствии $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$ (продукт 5).

При восстановлении гидразингидратом [8] соединений 1 и 2 с последующим кислотным гидролизом и хроматографированием на бумаге продукта гидролиза обнаруживается при проявлении нингидрином до семи пятен амино-(гидразин)-дезоксисахаров, тогда как глюкоза практически отсутствует. В гидролизатах продуктов восстановления гидразингидратом АНЦ и продукта 7 аминосахара не обнаруживаются.

Наличие лабильных группировок в продукте 2 подтверждается сравнительным исследованием его и исходного АНЦ на дериватографе. Результаты испытаний приведены в виде кривых дифференциального-термического

анализа (ДТА) и потери веса (ТГА) (рис. 1). Кривые ДТА как АНЦ, так и продукта 2 свидетельствуют о наличии экзотермического эффекта. Экзотермический пик на кривой ДТА АНЦ наблюдается в интервале температур 160—245° с максимумом 195°, в то время как на кривой ДТА продукта 2 он сдвинут в область более низких температур (160—190°) и имеет максимум 175°. Это свидетельствует о меньшей устойчивости и термоокислительной деструкции продукта 2 по сравнению с исходным АНЦ. Кроме того, деструкция этого продукта протекает с большей скоростью.

Данные ИК-спектроскопии (рис. 2) находятся в хорошем соответствии с обсуждаемым строением получаемых соединений. Изменение соот-

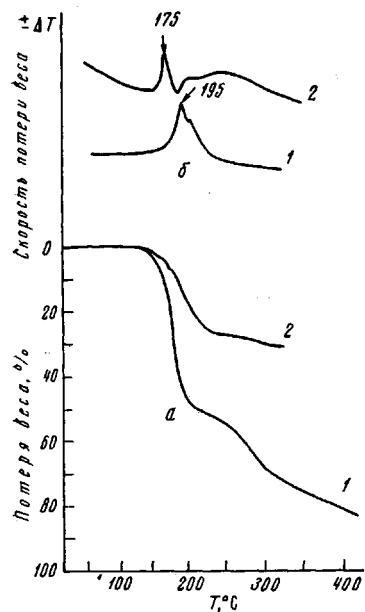


Рис. 1

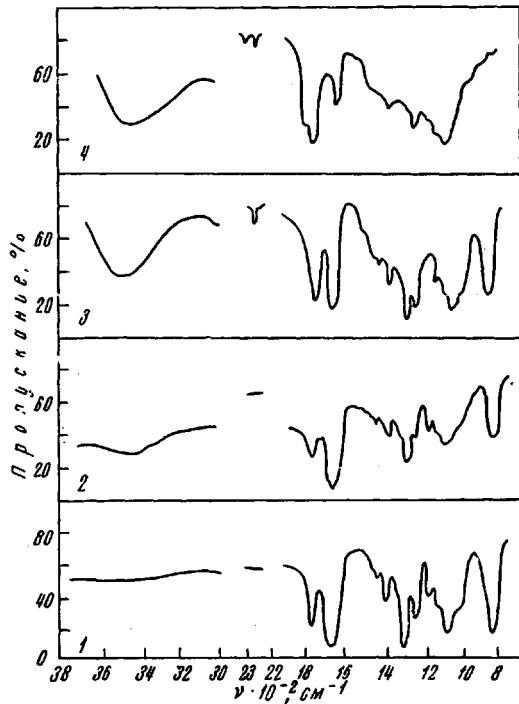


Рис. 2

Рис. 1. Кривые ТГА (а) и ДТА (б), АНЦ (1) и продукта 2 (таблица) (2)

Рис. 2. ИК-спектры АНЦ (1) и продуктов 2 (2); 4 (3) и 5 (4)

ношения интенсивности полос поглощения в области 1760 ($-\text{OCOCH}_3$, $-\text{OCOR}$ -группы) и 1640 cm^{-1} (ONO_2 -группа) по мере увеличения продолжительности реакции, по-видимому, обусловлено, с одной стороны, увеличением содержания сложноэфирных групп, с другой — уменьшением количества нитратных групп.

Продукты глубоких степеней превращения (спектр 4, рис. 2) при значительном уменьшении интенсивности полосы поглощения в области 1640 cm^{-1} не содержат полос поглощения в областях 840 и 1280 cm^{-1} , характерных для ONO_2 - и NNO_2 -групп.

Нитрильная группа в ИК-спектрах обнаруживается только в продуктах, выделенных на втором этапе реакции. Однако в соответствии с данными [9], отсутствие поглощения в области 2150—2250 cm^{-1} на начальной стадии превращения еще не означает отсутствия нитрильной группы.

Определенный интерес для понимания взаимодействия малононитрила с АНЦ представляет тот факт, что на всех ступенях превращения выделяемые продукты содержат широкие полосы поглощения в области

3440 см^{-1} , характерные для OH-группы. Можно предположить, что их образование уже в начальной стадии взаимодействия вызывается побочными процессами гидролиза и термического распада нестабильных промежуточных продуктов I, II и III.

Данные опыта 6, по-видимому, можно объяснить, допустив возможность протекания побочных реакций по радикальному механизму.

Экспериментальная часть

Исходные вещества. Ацетилнитрат целлюлозы получали по методике [2], перед реакцией высушивали в вакууме над $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{ONO}_2)_{2,3}(\text{OCOCH}_3)_{0,7}$ (АНЦ). Найдено, %: N 10,95; 11,0. Вычислено, %: N 10,45.

Ацетонитрил абсолютизировали перегонкой над P_2O_5 с последующей повторной перегонкой над безводным углекислым натрием. Малононитрил перед использованием перегоняли в вакууме.

Для хроматографирования применяли бумагу Ленинградской фабрики «Гознак». Хроматографию выполняли в системах бутанол, насыщенный водой, и этилацетат — пиридин — уксусная кислота — вода (5 : 5 : 1 : 3). Проявители: никгидрин, метапериодат калия и бензидин, кислый фталат анилина, азотокислое серебро.

Исследование термоокислительной деструкции проводили на дериваторрафе. Навески испытуемых веществ — 20 мг, скорость подъема температуры 2,35 град/мин, чувствительность по ДТА — 1 : 10, вещество сравнения Al_2O_3 .

Реакции АНЦ с малононитрилом и ацетонитрилом проводили в запаянных ампулах при 100°. После прекращения процесса продукты выделяли осаждением в абсолютный серный эфир, экстрагировали сухим серным эфиром в аппарате Сокслета в течение 3 дней и высушивали в вакууме над P_2O_5 . Соотношение реагентов, условия реакции и результаты элементного анализа приведены в таблице.

Превращение продуктов реакции. Восстановление гидразингидратом и последующий кислотный гидролиз продуктов реакции. Раствор 0,04 г продукта 1 в 2 мл ацетона добавляли по каплям к смеси 10 мл гидразингидрата и 10 мл этанола при температуре кипения.

Полученный раствор нагревали в течение 4 час. с обратным холодильником, затем упаривали в вакууме до удаления растворителей и гидразингидрата и гидролизовали H_2SO_4 по обычной методике [2].

Для продукта 1, подвернутого восстановлению и последующему кислотному гидролизу, при хроматографировании получен набор пятен амино-(гидразин)дезоксисахаров со значениями R_f : 0,14; 0,24; 0,30; 0,37; 0,44; 0,52 и 0,61.

Выводы

Показана возможность участия нитратной группы нитрата целлюлозы в реакции с нитрилами. Изучены некоторые свойства полученных продуктов и обсужден возможный механизм реакции.

Институт органической
химии СО АН СССР

Поступила в редакцию
12 III 1971

ЛИТЕРАТУРА

- Л. С. Слёткина, А. И. Поляков, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., 7, 199, 1965; R. Boschan, R. T. Merrow, R. W. van Dolaan, Chem. Rev., 55, 486, 1955.
- 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.
- S. I. Cristol, J. E. Leffler, J. Amer. Chem. Soc., 76, 4468, 1954; G. W. H. Chesseman, J. Chem. Soc., 1959, 458.
- D. Y. Curtin, I. E. Richman, Tetrahedron Letters, 36, 308, 1969; W. R. Nerris, J. Amer. Chem. Soc., 81, 3346, 1959.
- E. H. White, J. Amer. Chem. Soc., 77, 6014, 1955.
- B. Longo, Gazz. Chim. Ital., 61, 578, 1931.
- A. H. Lambertson, Quart. Rev., 5, 75, 1951.
- R. T. Merrow, E. W. Van Dolaan, J. Amer. Chem. Soc., 76, 4522, 1954.
- Р. Г. Жбанков, Инфракрасные спектры целлюлозы и ее производных, Минск, 1964, стр. 179.