

УДК 547.458.81

С-ПРОИЗВОДНЫЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ДРУГИХ ПОЛИСАХАРИДОВ

Р. Г. Крылова и О. П. Голова

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1615
II. Аминопроизводные целлюлозы и других полисахаридов	1616
1. Реакции, использованные для введения аминогруппы в полисахариды	1616
2. Свойства аминодезоксиполисахаридов	1619
III. Галоидпроизводные целлюлозы	1619
1. Реакции, использованные для введения галоида в целлюлозу	1620
2. Свойства галоиддезоксицеллюз	1622
IV. Гидразин-, родан-, нитро-, тиол- и другие дезоксипроизводные целлюлозы; синтез и свойства	1623

I. ВВЕДЕНИЕ

С тех пор, как было установлено, что целлюлоза является высокомолекулярным полисахаридом, в элементарном звене которого содержатся спиртовые гидроксили, исследования в области химии целлюлозы были направлены главным образом на изучение реакций замещения атомов водорода гидроксильных групп на ацильные и алкильные радикалы, т. е. реакции О-ацилирования и О-алкилирования. Интерес к получению простых и сложных эфиров целлюлозы обусловлен широким использованием их в различных производствах. Имеющиеся обзоры и монографии обобщают в основном успехи в области получения и исследования свойств О-производных целлюлозы. Даже в обзорах, появившихся в последнее время, помимо таких вопросов химии целлюлозы, как зависимость реакционной способности целлюлозы от ее физического строения и сравнительная реакционная способность гидроксильных групп в реакциях алкилирования и ацилирования рассмотрены лишь проблемы, возникающие в связи с получением сшитых целлюлозных макромолекул и привитых сополимеров целлюлозы^{1, 2}.

В настоящем обзоре рассмотрено развитие химии С-производных целлюлозы, в которых гидроксильные группы замещены на другие функциональные группы. После издания последних монографий по химии целлюлозы^{3, 4} осуществлен ряд новых синтезов аминодезокси- и галоиддезоксицеллюз. В настоящее время получены гидразин-, родан-, нитро-, тиол- и другие новые С-производные целлюлозы.

Химия С-производных целлюлозы представляет большой теоретический интерес для дальнейшего изучения строения целлюлозы. Она дает возможность использовать для изучения глюкопиранозного звена большее число реакций. Исследование свойств С-производных целлюлозы с заданным положением заместителя в элементарном звене позволит получить сведения об углеродном атоме, у которого стоит данный заместитель. Это, по-видимому, будет способствовать пониманию сложных вопросов взаимного влияния групп в углеводах и действующих в них индукционных эффектов.

Практический интерес химии С-производных целлюлозы состоит как в модификации целлюлозных материалов с целью выявления новых возможностей их использования, так и в поиске новых путей использования целлюлозы как органического сырья.

II. АМИНОПРОИЗВОДНЫЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ДРУГИХ ПОЛИСАХАРИДОВ

Попытки замещения гидроксильных групп в целлюлозе и крахмале на аминогруппы были сделаны около 75 лет тому назад⁵, однако интерес к этому вопросу не пропал и до настоящего времени. Аминирование проводили с целью повышения накрашиваемости целлюлозных волокон^{6, 7}, для получения анионообменных материалов⁸ или аналогов хитозана и хитина⁹.

1. Реакции, использованные для введения аминогруппы в полисахариды

Для получения аминопроизводных целлюлозы и других полисахаридов был использован ряд реакций.

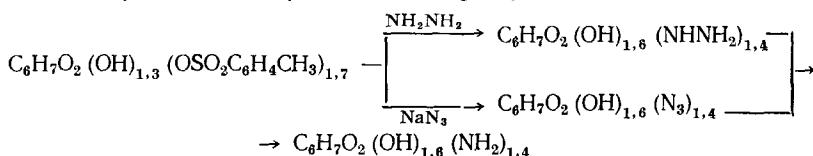
а. *Действие аммиака на сульфоновые эфиры целлюлозы и ацетилцеллюлозы*



При кипячении *p*-толуолсульфонового (тозилового) эфира целлюлозы с концентрированным раствором аммиака в течение часа при 100° Каррер¹⁰ ввел в целлюлозу 0,7—0,8% азота. Исследуя эту же реакцию Сакурада^{11, 12}, пришел к заключению, что она протекает лишь в незначительной степени. Гарднеру¹³ также не удалось ввести заметного количества азота в целлюлозу при действии водного аммиака на ее смешанный эфир, содержащий тозильные и ацетильные группы. В процессе обработки целлюлоза подвергалась значительной деструкции.

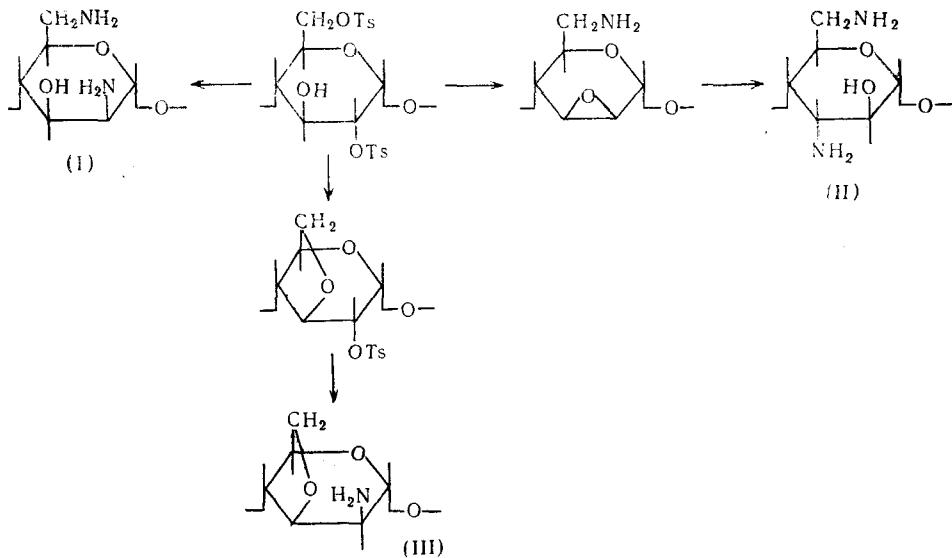
Воздействуя при комнатной температуре и нагревании водным раствором аммиака (28—29%) на метансульфоновый (мезиловый) эфир целлюлозы, содержащий от 0,5 до 1 мезиловой группы на звено, удалось заместить часть мезиловых групп. Полученные продукты содержали 0,5—4% азота и 3—6% серы. Изменение условий реакции не привело к получению продукта, не содержащего серы¹⁴. Аминоцеллюлоза, содержащая 2,5—4,2% азота, 12—14% серы, была получена при обработке мезилцеллюлозы ($\gamma=150$ —170) раствором аммиака в метиловом спирте¹⁵.

б. *Взаимодействие *p*-толуолсульфонового эфира амилозы с гидразином или гидразидом натрия и последующее восстановление:*

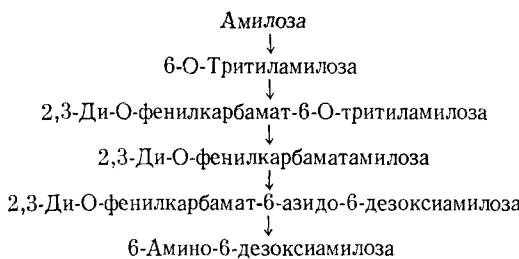


Замещение значительного количества гидроксильных групп в полисахариде на аминогруппы было достигнуто при реакции тозиламилозы ($\gamma=170$) с гидразином и последующем восстановлении продукта реакции. Для получения гидразинамилозы дитозиламилозу кипятили 7 дней с безводным гидразином в среде азота. Восстановление гидразинамилозы до аминоамилозы проводили в водном растворе с никелем Ренея в течение 24 часов. Полученная аминоамилоза ($\gamma=140$) представляет собой

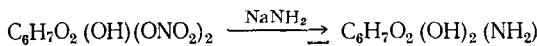
безусловно неоднородный продукт, содержащий, вследствие протекания реакции по различным направлениям, как 6-моноамино-6-дезоксиглюкопиранозные так и 2,6-диамино-2,6-дидезоксимианнозные (I), 3,6-диамино-3,6-дидезоксиальгрозные (II) и 3,6-ангидро-2-амино-2,3,6-тридезоксимианнозные звенья (III)^{9, 16}:



6-Амино-6-дезоксиамилоза со степенью замещения 0,1—1 была получена через 6-азидопроизводное с защищеннымными вторичными гидроксильными группами по следующей схеме¹⁷:

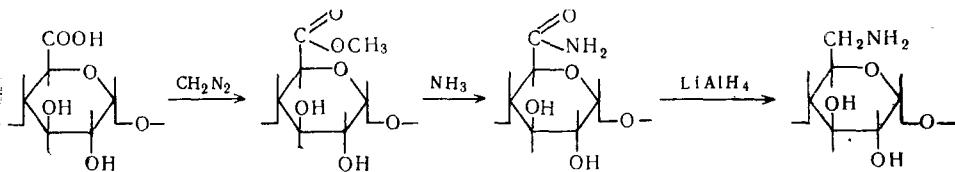


в. Восстановление азотнокислого эфира целлюлозы амидом натрия:



Восстановлением нитроэфира целлюлозы (11,7% азота) амидом натрия в жидким амиаке в течение 9 часов Шерер¹⁸ получил моноаминоцеллюлозу, содержащую 8,35% общего и 7,94% аминного азота, которая была, по-видимому, сильно деструктирована, так как очень хорошо растворялась в воде.

г. Восстановление амида альгиновой кислоты:



Недавно была сделана новая попытка ввести в полисахариды аминогруппы, используя для этой цели реакцию восстановления амидов кислот. Степень этерификации альгиновой кислоты и количество введенных амидных групп были достаточно высокими, однако продукт восстановления амида алюмогидридом лития содержал всего лишь 12 аминогрупп на 100 остатков глюкозы¹⁹.

д. Действие аммиака на галоиддезоксицеллюлозу:



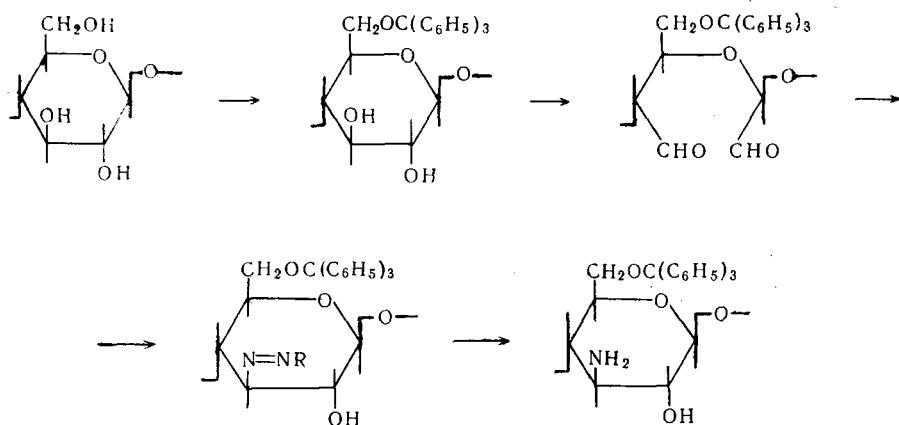
Ввести в целлюлозу заметное количество азота воздействием на 6-иод-6-дезокситозилацетилцеллюлозу аммиаком в органических растворителях не удалось; немногого азота (0,3%) было введено в нее при использовании амида натрия в жидким аммиаке¹³. Недавно Роговин и Поляков⁸ вновь вернулись к этой реакции. В результате обработки хлордезоксицеллюлозы аммиаком в спиртовом растворе при 160° им удалось ввести 23 аминогруппы на 100 глюкозных остатков, что соответствовало содержанию 2,25% азота. При действии водного аммиака наряду с реакцией замещения происходило омыление хлора.

е. Фталимидный синтез:

Была сделана попытка замещения тозиловой группы в целлюлозе и ацетилцеллюлозе на фталимидный остаток. Предполагалось, что при омылении фталоильного производного будет получена аминоцеллюлоза и фталевая кислота.

В 2,3-О-диацетил-6-О-тозилцеллюлозе удалось заместить только 25% тозиловых групп. В тозилате ацетилцеллюлозы, содержащем на одно элементарное звено целлюлозы 1,85 ацетильных и 0,43 тозильных групп, последние замещались на фталимидные группы стехиометрически. Однако удалить остатки фталевой кислоты и получить таким образом аминоцеллюлозу не удалось²⁰.

ж. Конденсация 2,3-диальдегид-6-О-тритицеллюлозы с p-толилгидразином и восстановление продукта конденсации^{21, 22}



Конденсацией 2,3-диальдегид-6-О-тритицеллюлозы различной глубины окисления с *p*-толилгидразином в пиридиновом растворе в течение 24 часов была получена частично и полностью замещенная 3-*p*-толила-

зо-3-дезокси-6-О-тритицеллюлоза. Восстановление продукта конденсации в присутствии никеля Ренея, при давлении водорода 150 атм и температуре 90° позволило получить 3-дезокси-3-амино-6-О-тритицеллюлозу с различным содержанием аминогрупп, например: $C_6H_7O_2(OH)_{1,46} \cdot (NH_2)_{0,62} [OC(C_6H_5)_3]_{0,92}$.

Таким образом, несмотря на многостадийность процессов неполноту протекания реакций и большие трудности в доказательстве строения получаемых продуктов, поиски новых путей синтеза аминополисахаридов продолжаются до настоящего времени. Наибольшая степень превращения в аминополисахарид была достигнута при введении в тозиламилозу гидразидных или азидных групп с последующим их восстановлением. Из всех использованных реакций только конденсация 2,3-диальдегид-6-О-тритицеллюлозы с *p*-толилгидразином и последующее восстановление полученного продукта позволяют ввести аминогруппу в глюкопиранозное звено целлюлозы в определенное положение: к третьему углеродному атому.

2. Свойства аминодезоксиполисахаридов

Аминоцеллюлоза, растворимая в воде, способна диазотироваться и образовывать красители при сочетании с α -нафтолом, β -нафталом, анилином, резорцином, фенолом, *o*-крезолом, α -нафтиламином, β -нафтиламином и др. Неясно, однако, имеют ли полученные красители диаэструтуру, так как они оказались устойчивыми к восстановлению и нитрации²³.

Деацетилированный хитин и десульфурированный гепарин под действием азотистой кислоты дезаминируются^{24, 25}.

Обменная емкость аминоцеллюлозы с невысоким содержанием аминогрупп составляет 2,5 мг-экв/г⁸.

Химические свойства глюкозидной связи и гидроксильных групп в случае присутствия в полисахариде аминогрупп подробно изучены на примере хитозана и хитина²⁶. Данилов и Плиско исследовали действие кислот и щелочей на хитин, а также его реакционную способность при этерификации и алкилирования. Хитин растворяется в разбавленных органических и минеральных кислотах после набухания в 8—10%-ном едком натре при —40°. Получены глицериновые, оксиэтиловые, этиловые и карбоксиметиловые эфиры хитина^{27—30}. Отмечено, что хитин, как это было показано и ранее^{31—33}, менее реакционноспособен, чем целлюлоза, в реакциях образования простых и сложных эфиров³⁴.

N-алкильные и арильные производные аминоцеллюлоз были получены косвенным путем^{6, 7, 8, 20, 35—40}. Они растворяются в органических растворителях³⁶, разбавленных растворах уксусной кислоты и способны образовывать волокна с лучшей накрашиваемостью кислотными красителями. Имеются указания на возможность их применения в качестве шлихтовочных средств, защитных покрытий фотографических пленок и др.⁴¹.

Аминоцеллюлоза обладает повышенным сродством к кислотным красителям^{6, 7}, она способна формоваться в виде нитей из раствора в уксусной кислоте в щелочную ванну⁴². Аминоцеллюлоза и аминокрахмал упоминаются как полисахариды основного характера, применяемые для отделки волокна³⁵.

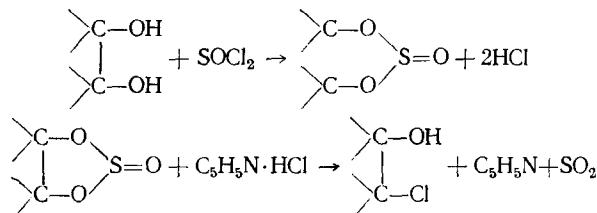
III. ГАЛОИДПРОИЗВОДНЫЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Введение галоида в целлюлозу преследует две цели: модификацию целлюлозы и получение реакционноспособных производных для дальнейших синтезов⁴³.

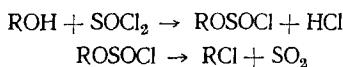
1. Реакции, использованные для введения галоида в целлюлозу

а. Взаимодействие целлюлозы с тионилхлоридом

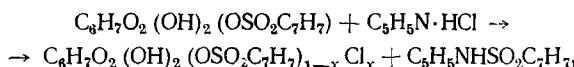
Воздействием тионилхлорида в пиридине на хлопковый линтер Каре еще в 1931 г. получил вещество, имеющее состав $C_6H_9O_4Cl$ ⁴⁴. В последнее время была более детально изучена как сама реакция, так и состав получаемых продуктов. Исследовано влияние времени и температуры на степень замещения хлордезоксицеллюлозы⁴⁵, показано, что замена пиридина на более полярный растворитель, например диметилформамид, ускоряет реакцию⁸. Хлордезоксицеллюлоза, полученная в среде пиридина и диметилформамида при повышенных температурах, имеет темно-коричневый цвет. Проведение реакции в четыреххлористом углероде и хлороформе при температурах кипения растворителя позволяет получать неокрашенную хлордезоксицеллюлозу⁴⁶. Присутствие железа ускоряет реакцию, особенно в среде четыреххлористого углерода. В процессе получения хлордезоксицеллюлозы в среде пиридина происходит гидролиз целлюлозы, что проявляется в снижении ее вязкости⁴⁴. Хлордезоксицеллюлоза, полученная в среде пиридина, содержит серу, возможно в виде сернистокислых эфиров. Содержание серы зависит от того, чем обрабатывается хлордезоксицеллюлоза по окончании реакции: разбавленной щелочью, хлоритом натрия, бикарбонатом натрия или метиловым спиртом⁴⁵. Не исключена возможность образования элементарных звеньев с ангидроциклами при проведении реакции как в пиридине⁴⁶, так и в диметилформамиде⁸. Хлордезоксицеллюлоза, полученная в среде хлороформа и четыреххлористого углерода, не содержит серы и ангидроциклов; в процессе ее получения не происходит гидролиза целлюлозы⁴⁶. Предложено два механизма образования хлорзамещенной целлюлозы при использовании тионилхлорида в пиридине. По первому из них предполагается существование промежуточных циклических сернистокислых эфиров, образующихся при взаимодействии тионила с гидроксильными группами целлюлозы, находящимися в положениях 2,3 или 3,6:



Второй механизм предусматривает образование промежуточного неустойчивого эфира хлорангидрида сернистой кислоты:



Первый механизм подтверждается фактом получения хлордезоксицеллюлозы в условиях реакции тозилирования целлюлозы, где хлорирующим агентом может быть только хлористый пиридиний:



а также фактором образования циклических сульфитов из полиоксисо-

единений⁴⁷⁻⁴⁹ и наличием прочносвязанной серы в хлордезоксицеллюлозе.

Второй механизм находит подтверждение в результатах детального исследования реакции простых спиртов с тионилхлоридом⁵⁰⁻⁵².

6. Реакция нуклеофильного замещения при взаимодействии сульфоновых и нитроэфиров целлюлозы с солями галоидводородных кислот

По реакционной способности сульфоновых эфиров сахаров (в частности в реакции с галогенидами щелочных металлов) опубликован исчерпывающий обзор⁵³.

Специфичность протекания этой реакции, а именно замещение в первую очередь тозиловой группы у первичного углеродного атома, впервые была показана на галактозе⁵⁴.

Полисахарид, содержащий галоид у шестого углеродного атома, 2,3-дитозил-6-иодкрахмал был впервые получен при воздействии иодистого натрия на тритозилкрахмал в ацетоне при 100° в течение 3 суток⁵⁵⁻⁵⁷.

Замещение первичной тозиловой группы в целлюлозе на иод было впервые осуществлено Крамером и Парвесом, которые использовали препарат частично омыленной триацетилцеллюлозы⁵⁸. Затем ряд работ был посвящен применению этой реакции для изучения распределения тозиловых групп между первичным и вторичными углеродными атомами элементарного звена целлюлозы⁵⁹⁻⁶¹. Несмотря на то, что тозиловые группы у вторичных углеродных атомов, как было замечено, также замещаются на галоид^{60, 62}, эту реакцию неоднократно использовали для изучения строения различных производных целлюлозы⁶³⁻⁶⁹ и других полисахаридов⁷⁰. Недавно было показано, что при проведении реакции в полярном растворителе на галоид замещаются тозиловые группы, стоящие не только у первичного, но и у вторичных углеродных атомов⁷¹. Галоидцеллюлоза, свободная от серы, была получена при замещении метансульфоновой группы в смешанном эфире целлюлозы, содержащем ацетильные и мезиловые группы, на иод. (Эфир целлюлозы обрабатывали иодистым натрием.) Продукт содержал 0,4 атома иода на одно элементарное звено целлюлозы. Исходное содержание мезиловых групп было равно 0,9¹³.

Разработан метод введения в целлюлозу I, Br, Cl и F при воздействии солей щелочных металлов и галоидводородных кислот на мезилцеллюлозу в водной среде, а не в среде органических растворителей⁷².

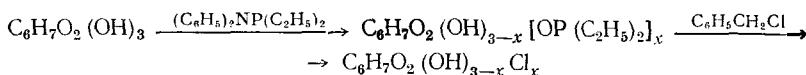
При реакции нуклеофильного замещения нитроэфирной группы на иод, при обработке частично нитрованной хлопковой целлюлозы иодистым натрием в метилэтилкетоне в течение 12 часов при 115° был получен иодсодержащий нитроэфир целлюлозы (33% иода и 0,7—2,5% азота; исходное содержание азота 2,5—9,0%).

По аналогии с моносахаридами считают, что на иод замещаются только первичные нитроэфирные группы⁷³. Эта реакция используется для изучения распределения заместителей в элементарном звене производных целлюлозы^{74, 75}. Незначительное снижение температуры существенно замедляет реакцию. При использовании иодистых солей цинка, кальция и бария в тех же условиях удается ввести в целлюлозу всего лишь 0,2—2,8% иода⁷³.

При сравнении реакционной способности тозиловых, нитро- и сернокислых эфиров целлюлозы в реакциях с солями галоидводородных кислот оказалось, что в случае хлористого лития и бромистого калия наиболее реакционноспособен тозилат, а сульфат целлюлозы в реакцию не

вступает. В реакциях с иодистым натрием различие реакционной способности тозилата и нитрата целлюлозы проявляется в меньшей степени⁷⁶. Было показано, что в результате побочных реакций происходит отщепление эфирных групп без введения галоида^{73, 76}.

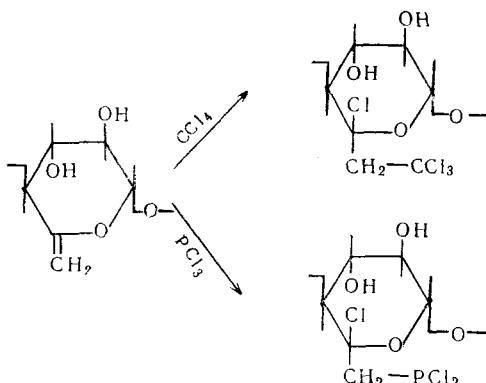
в. Взаимодействие фосфиновых эфиров целлюлозы с галоидными алкилами



В последнее время разработан новый способ получения галоиддезоксицеллюлозы при взаимодействии диэтилфосфината целлюлозы с хлористым бензилом. В результате пятикратной обработки эфира целлюлозы, содержащего 4% фосфора ($\gamma=30$), хлористым бензилом в течение 4 часов при 120—130° была получена хлордезоксицеллюлоза, содержащая 4% хлора⁷⁷.

г. Присоединение CCl_4 и PCl_3 по двойной связи

Имеется сообщение о синтезе 5-хлор-6-дезоксицеллюлозы, исходя из 5,6-целлюлозеена⁷⁸. В этом случае одновременно с присоединением к шестому углеродному атому элементарного звена целлюлозы радикалов CCl_3 и PCl_3 происходит присоединение атома хлора к пятому углеродному атому:



2. Свойства галоиддезоксицеллюлоз

а. Строение и свойства

Сделана попытка с помощью бумажной хроматографии продуктов гидролиза определить положение хлора в хлордезоксицеллюлозе, полученной при действии на целлюлозу тионилхлорида в пиридине. Был исследован образец хлордезоксицеллюлозы, содержащий 6% хлора. Показано, что 22% хлора находится у шестого углеродного атома. Так удалось выделить и охарактеризовать 6-хлор-6-дезоксиглюкопиранозу. Состав других четырех фракций не был изучен. Предполагают, что они могут содержать 2- или 3-монозамещенную глюкозу, маннозу и аллозу, а также 2,3- и 3,6-ангидропроизводные тех же моносахаридов. Отмечено, что хлор в хлордезоксицеллюлозе устойчив к омылению в условиях полного гидролиза последней по глюкозидным связям 72%-ной серной кислоты. Введение галоида в целлюлозу повышает также устойчивость глю-

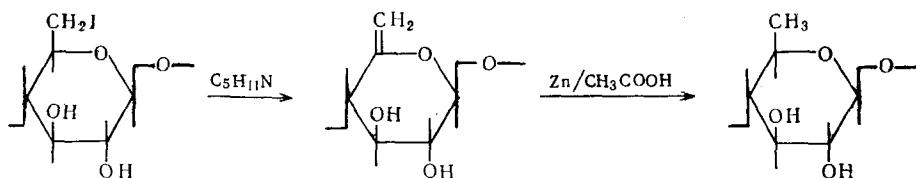
козидных связей к гидролизу: с повышением степени замещения увеличивается количество негидролизуемой части⁴⁵.

При обработке хлордезоксицеллюлозы концентрированным водным раствором аммиака, наряду с замещением галоида на аминогруппу, происходит омыление 50% хлора. При обработке спиртовым раствором аммиака омыление не происходит⁸.

Иод и бромсодержащие мезилцеллюлозы обнаруживают повышенную устойчивость к воспламенению по сравнению с исходной мезилцеллюлозой. Введение хлора не влияет на устойчивость мезилцеллюлозы к воспламенению, а введение фтора ухудшает ее⁷².

б. Реакции галоиддезоксицеллюлозы

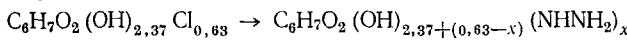
При действии пиперидина на 6-иод-6-дезоксицеллюлозу ($\gamma=70$) происходит отщепление HI с образованием 5,6-целлюзеена. Восстановлением непредельного производного целлюлозы цинком в уксусной кислоте получено полностью насыщенное соединение — 6-дезоксицеллюлоза⁷⁹:



Взаимодействием хлордезоксицеллюлозы с цианистым калием в диметилформамиде или метаноле при повышенных температурах получена циандезоксицеллюлоза. В исследованных условиях замещалось не более 65% атомов хлора. При содержании в реакционной смеси даже небольшого количества воды (1—1,5%) происходит постепенное омыление нитрильных групп⁸.



При действии на хлордезоксицеллюлозу раствора гидразинида натрия в абсолютном гидразине или жидким аммиаке (в атмосфере азота) получена гидразиндезоксицеллюлоза. Возможно, что параллельно происходит образование ангидридов, так как наблюдалось некоторое несоответствие между количеством отщепившихся атомов хлора и содержанием гидразиновых групп:



IV. ГИДРАЗИН-, РОДАН-, НИТРО-, ТИОЛ- И ДРУГИЕ ДЕЗОКСИПРОИЗВОДНЫЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ; СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

Гидразиндезоксицеллюлоза со степенью замещения 0,16—0,88, была получена при взаимодействии раствора гидразинида натрия в абсолютном гидразине с тозиловыми и мезиловыми эфирами целлюлозы, содержащими от 0,44 до 1,71 сульфонатных групп на элементарное звено целлюлозы. Реакцию проводили при 20 и —33° в течение 15—72 часов⁸⁰. Уистлер⁸¹ получил 6-гидразин-6-дезоксицеллюлозу на основе 6-O-тозилцеллюлозы со степенью замещения 0,64, обработанной гидразином в течение 30 мин. при 100°. Вискозиметрические измерения показали, что гидразинолиз в условиях опыта проходил в незначительной степени.

Отмечено, что не все тозиловые группы замещаются на остаток гидразина. Поскольку гидразиндезоксицеллюлоза не содержала серы, то,

очевидно, часть тозиловых или мезиловых групп омылялась в условиях опыта.

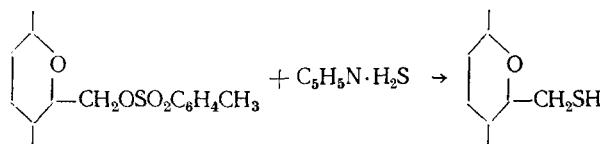
Высокозамещенные гидразиндезоксицеллюлозы ($\gamma = 70-80$) растворимы в воде, разбавленных кислотах, но не растворяются в спирте и ацетоне⁸⁰. Солянокислая соль 6-гидразин-6-дезоксицеллюлозы стабильна и растворяется в воде с образованием прозрачного, устойчивого раствора. Кислород, перекись водорода, азотистая кислота, иод, иодистый калий окисляют свободное основание⁸¹. Ткани на основе гидразиндезоксицеллюлозы хорошо окрашиваются кислотными красителями и поглощают от 1,5 до 1,7 молей соляной кислоты на одну гидразиновую группу⁸⁰.

На основе дитозилцеллюлозы была получена фенилгидразиндезоксицеллюлоза со степенью замещения 1—1,35. Этот препарат содержал также от 0,61 до 0,96 тозиловых групп на элементарное звено целлюлозы. Фенилгидразиндезоксицеллюлоза растворима в диметилформамиде и не растворяется в ацетоне, хлороформе, метаноле⁸⁰.

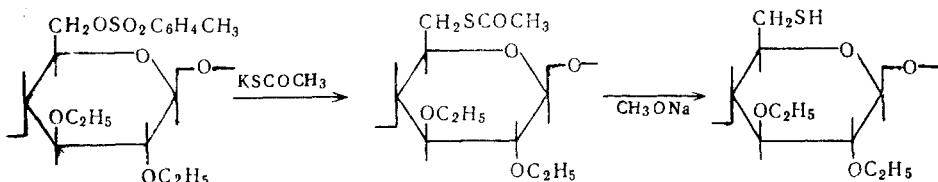
Нитродезоксицеллюлоза была получена в результате реакции нуклеофильного замещения тозиловых групп в тозилцеллюлозе. Тозилцеллюлозу ($\gamma = 100-180$) обрабатывали нитритом натрия в воде и в среде диметилформамида в течение различного времени при температурах от 20 до 140°. Заместить полностью все тозильные группы не удалось. Полученные производные целлюлозы содержали как тозильные, так и нитрогруппы. Максимальная степень замещения в случае нитрогруппы составляла 0,4: $[C_6H_7O_2(OH)]_{1,96}(OSO_2C_6H_4CH_3)_{0,62}(NO_2)_{0,42}]_n$ ⁸².

Родандезоксицеллюлоза ($\gamma \approx 100$) получена при действии роданистого калия или натрия на дитозилцеллюлозу в течение 8—10 часов^{69, 71}. Частично замещенная родандезоксицеллюлоза была получена из нитроцеллюлозы. Максимальная степень замещения эфирных групп на родановые в описанных условиях составила 42%⁸³.

Тиолдезоксицеллюлоза была получена при действии сероводорода в пиридине на смешанный эфир целлюлозы, содержащий ацетильные (2,44 на элементарное звено) и тозильные (0,35 на элементарное звено) группы. В течение 8 часов при 35—40° 80% тозильных групп замещались на тиольные. Продукт реакции, растворимый в ацетоне, при выдерживании на воздухе или после обработки иодом, терял свою растворимость вследствие образования дисульфидных мостиков между макромолекулами целлюлозы⁸⁴.



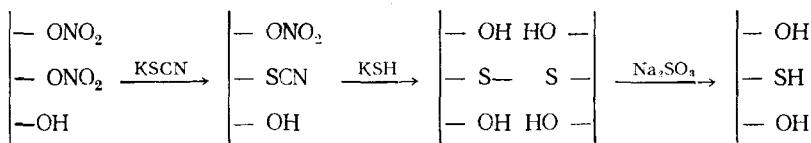
Небольшое количество тиольных групп (0,16 на элементарное звено) было введено в целлюлозу путем воздействия тиоацетата калия на смешанный эфир целлюлозы, содержащий этоксильные и тозильные группы, с последующим деацетилированием. Полученный продукт растворим в ацетоне, однако на воздухе он легко окисляется, превращаясь в нерастворимый сшитый полимер⁸⁵:



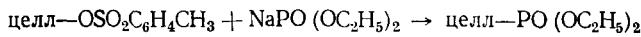
Аналогичным путем получена хлопковая целлюлоза, содержащая сульфгидрильные группы⁸⁶.

Пропусканием сероводорода через раствор дитозилового эфира целлюлозы в диметилформамиде в целлюлозу удалось ввести от 0,5 до 1,79 сульфгидрильных групп (в расчете на элементарное звено)⁷¹.

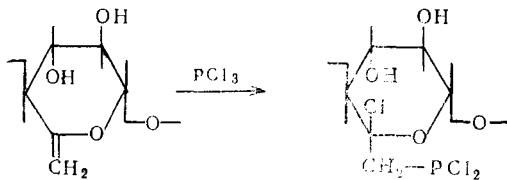
Производное целлюлозы, содержащее сульфгидрильные группы, было получено также денитрацией родацидезоксинитратцеллюлозы с последующим восстановлением⁸³:



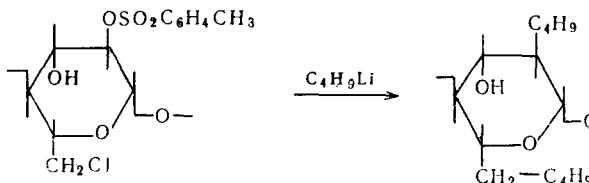
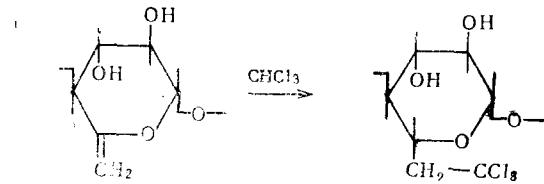
Фосфорсодержащая дезоксицеллюлоза образуется при взаимодействии тозилата целлюлозы с натрийдиэтилфосфитом⁸⁷:



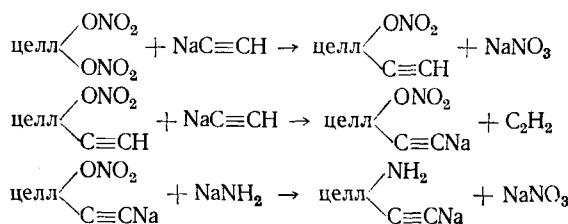
Описана оригинальная реакция радикального присоединения треххлористого фосфора к 5,6-целлюлозеену⁷⁸:



Алкилдезоксицеллюлоза. В последнее время появились сообщения о двух способах введения алкильных радикалов в глюкопиранозное звено целлюлозы^{78, 88}:

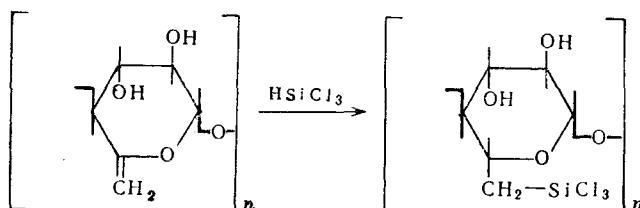


Ацетилендезоксицеллюлоза. В результате взаимодействия нитроэфира целлюлозы (11,9% азота) с ацетиленидом натрия в жидком аммиаке получен продукт, содержащий одну ацетиленовую и одну аминогруппу на каждое элементарное звено целлюлозы:



Ацетиленовое производное целлюлозы в процессе получения хорошо растворимо в жидким аммиаке, не высаживается водой и спиртом. Однако после испарения аммиака продукт теряет растворимость и в аммиаке, и в органических растворителях, вероятно, вследствие полимеризации по ацетиленовым группам⁸⁹.

Кремнийсодержащая дезоксицеллюлоза получена в результате следующей реакции⁷⁸:



* * *

Несмотря на то, что химия С-производных целлюлозы стала развиваться уже давно и что в последнее время интерес к ней усиливается, следует отметить, что даже самые серьезные исследования остались не доведенными до конца. Многие авторы почему-то считали достаточным показать лишь принципиальную возможность проведения той или иной реакции.

Необходимо дальнейшее развитие исследований в области С-производных целлюлозы как в направлении поисков новых реакций, так и в направлении разработки условий, в которых эти реакции протекали бы с наибольшей полнотой и не сопровождались, по возможности, различными побочными процессами и изменением конфигурации элементарного звена целлюлозы.

Особый интерес представляют специфические реакции, обеспечивающие получение производных целлюлозы с определенным положением заместителя в ее элементарном звене. Новые реакции, например, конденсация 2,3-диальдегид-6-O-тритицеллюлозы с *p*-толилгидразином^{21, 22} и радикальное присоединение ряда соединений к 5,6-целлюлозену⁷⁸ указывают на то, что возможности в этом направлении далеко не исчерпаны.

Изучение свойств С-производных целлюлозы можно считать почти нетронутой областью исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. D. M. Jones, Adv. in Carb. Chem., N. Y., 1964. Academic press, v. 19, p. 219.
2. E. M. Fettes, High polymers, v. XIX, Chemical reactions of polymers, N. Y., 1964, p. 321.
3. З. А. Роговин, Н. Н. Шорыгин, Химия целлюлозы и ее спутников, Госхимиздат, 1953.
4. E. Ott, Cellulose and cellulose derivatives, N. Y.—London, 1954.
5. L. Vignon, C. r., 112, 487 (1891).

6. R. Karrer, Англ. пат. 249842 (1925); С. А., **21**, 1019 (1927).
7. H. Dreyfus, Ам. пат. 2233475; С. А., **35**, 3814⁸ (1941).
8. А. И. Поляков, З. А. Роговин, Высокомол. соед., **5**, 11 (1963).
9. M. L. Wolfrom, M. I. Tana, D. Norton, J. Org. Chem., **28**, 3553 (1963).
10. R. Karrer, W. Wehrli, *Helv. chim. acta*, **9**, 591 (1926).
11. I. Sakurada, J. Soc. Chem. Ind. Japan, **32**, 11B (1929).
12. I. Sakurada, Bull. Inst. Phys. Chem. Res. (Tokyo), **8**, 265 (1929).
13. T. S. Gardner, J. Polymer Sci., **1**, 121 (1946).
14. M. L. Wolfrom, J. C. Sowden, E. A. Metcalf, J. Amer. Chem. Soc., **63**, 1688 (1941).
15. С. Н. Данилов, И. С. Лишанский, ЖОХ, **25**, 2106 (1955).
16. M. L. Wolfrom, P. Charavarty, D. Norton, J. Org. Chem., **30**, 2728 (1965).
17. R. L. Whistler, D. G. Medcalf, Arch. Biochem. Biophys., **104**, 150 (1964).
18. P. C. Scherer, J. M. Flild, J. Textil Monthly, **22**, 607 (1941).
19. З. А. Роговин, В. А. Деревицкая, Л. С. Гальбрейх, Высокомол. соед., **3**, 1561 (1961).
20. J. F. Haskins, A. U. Weinstein, J. Org. Chem., **19**, 67 (1954).
21. Р. Г. Крылова, С. Н. Рядовская, О. П. Голова, Изв. АН СССР, сер. хим., **1966**, 947.
22. Р. Г. Крылова, С. Н. Рядовская, О. П. Голова, Высокомол. соед., **9**, 993 (1967).
23. P. C. Scherer, A. J. Green, J. Textil Monthly, **25**, 123 (1944).
24. A. M. Foster, E. F. Matlew, M. Sacev, Chem. a. Ind., **1953**, 825.
25. P. Schorigin, N. N. Makarowa-Semlyanskaja, Ber., **68**, 965 (1935).
26. A. B. Foster, I. M. Webber, Adv. in Carb. Chem. Academic press, N. Y., 1964, v. 15, p. 371.
27. С. Н. Данилов, Е. А. Плиско, ЖОХ, **24**, 1761 (1954).
28. С. Н. Данилов, Е. А. Плиско, ЖОХ, **24**, 2071 (1954).
29. С. Н. Данилов, Е. А. Плиско, ЖОХ, **28**, 2217 (1958).
30. С. Н. Данилов, Е. А. Плиско, ЖОХ, **31**, 469 (1961).
31. P. Schorigin, E. Hait, Ber., **67**, 1712 (1934).
32. P. Schorigin, N. N. Makarowa-Semlyanskaja, Ber., **68**, 969 (1935).
33. P. Schorigin, E. Hait, Ber., **68**, 971 (1935).
34. С. Н. Данилов, Е. А. Плиско, Э. А. Пяйвинен, Изв. АН СССР, ОХН, **1961**, 1500.
35. K. Reinartz, W. Graulich, W. Lehmann, H. Kleiner, Пат. ФРГ 908133 (1954); С. А., **52**, 10600h (1958).
36. Англ. пат. 279801 (1926); С. А., **22**, 3044⁷ (1928).
37. Герм. пат. 473097 (1926); С. А., **23**, 2822³ (1929).
38. Франц. пат. 641043 (1927); С. А., **23**, 1266⁷ (1929).
39. Франц. пат. 783148 (1935); С. А., **29**, 6904⁵ (1935).
40. M. Hagedorn, A. Ossenbrunner, Ам. пат. 1833286 (1932); С. А., **26**, 1119⁵ (1932).
41. J. W. Mench, B. Fullerson, Ам. пат. 2861069 (1958); С. А., **53**, 4737h (1959).
42. D. L. Green, Ам. пат. 2478265 (1949); С. А., **44**, 328g (1950).
43. У. М. Маратова, М. Аскarov, А. Юлдашев, Химия и физико-химия природных и синтетических полимеров АН УзССР, **2**, 153 (1964).
44. P. Cagge, С. г., **192**, 1567 (1931).
45. R. L. Boehm, J. Org. Chem., **23**, 1716 (1958).
46. S. Fumasoni, G. Schippa, Ann. Chim. (Roma), **53** (7), 894 (1963).
47. C. C. Price, J. Am. Chem. Soc., **76**, 1211 (1954).
48. P. B. D. Dela Mare и другие, J. Chem. Soc., **1956**, 1813.
49. Пат. ФРГ 875804 (1953); С. А., **52**, 9196e (1958).
50. W. Cowdrey, E. D. Hughes, C. K. Ingold, S. Masterman, A. D. Scott, J. Chem. Soc., **1937**, 1267.
51. E. S. Lewis, C. E. Boozer, Am. Chem. Soc., **74**, 308 (1952).
52. D. J. Gram, Там же, **75**, 332 (1953).
53. R. S. Tipson, Adv. in Carb. Chem., Academic press, N. Y., 1953, v. 8, p. 108.
54. K. Freudenberg, K. Raschig, Ber., **60**, 1633 (1927).
55. K. Hess, R. Pfleger, Ann., **507**, 48 (1933).
56. K. Hess, O. Littman, R. Pfleger, Ann., **507**, 55 (1933).
57. K. Hess, W. Sveking, Ber., **67**, 1909 (1934).
58. F. B. Cramer, C. B. Purves, J. Am. Chem. Soc., **61**, 3458 (1939).
59. J. F. Carson, W. D. Maclay, Там же, **70**, 2220 (1948).
60. C. J. Malm, L. J. Taugh, B. C. Laird, Там же, **70**, 2740 (1948).
61. E. Heuser, M. Heath, W. H. Shoekley, Там же, **72**, 670 (1950).
62. R. C. Hockett, H. G. Fletcher, мл., E. L. Sheffield, R. M. Goepf, мл., Там же, **68**, 927 (1946).

63. I. Ноуемап, J. Chem. Soc., **1947**, 168.
 64. J. F. Mahoney, C. B. Purves, J. Am. Chem. Soc., **64**, 9, 15 (1942).
 65. T. S. Gardner, C. B. Purves, Там же, **64**, 1539 (1942).
 66. G. W. Tasker, C. B. Purves, Там же, **71**, 1023 (1949).
 67. T. Timell, Svensk Kem. Tidsk., **61**, 146 (1949); С. А., **44**, 325b (1950).
 68. P. L. E. Faurnier, Ann. Chim., **7**, 75 (1952).
 69. С. Н. Ушаков, О. М. Климова, Э. И. Файнгор. ЖПХ, **27**, 71 (1954).
 70. W. Low, E. V. White, J. Am. Chem. Soc., **65**, 2430 (1943).
 71. А. И. Поляков, Кандид. диссерт., МТИ, М., 1963.
 72. E. Pasca, R. F. Schwenker, Text. Res. J., **27**, 173 (1957).
 73. G. E. Muggay, C. B. Purves, J. Am. Chem. Soc., **62**, 3194 (1940).
 74. В. А. Деревицкая, Ю. С. Козлова, З. А. Роговин, ЖОХ, **26**, 1466 (1956).
 75. В. А. Деревицкая, М. В. Прокофьева, З. А. Роговин, ЖОХ, **28**, 716 (1958).
 76. Л. С. Слёткина, А. И. Поляков, З. А. Роговин, Высокомол. соед., **7**, 199 (1965).
 77. К. А. Петров, Э. Е. Нифантьев, Л. В. Хорхояну, В. Ф. Вобликов, Там же, **5**, 348 (1963).
 78. Д. Г. Димитров, Л. С. Гальбрайх, З. А. Роговин, Там же, **7**, 2174 (1965).
 79. Е. Д. Каверзнева, В. И. Иванов, А. С. Салова, Изв. АН СССР, ОХН, **1949**, 369.
 80. А. И. Поляков, З. А. Роговин, Высокомол. соед., Сб. статей, Целлюлоза и ее производные, 1963, стр. 147.
 81. R. L. Whistler, B. Shasha, J. Org. Chem., **29**, 880 (1964).
 82. Н. Холмуратов, Ю. С. Козлова, А. И. Поляков, З. А. Роговин, Высокомол. соед., **7**, 439 (1965).
 83. М. О. Лишевская, А. Д. Вирник, З. А. Роговин, Высокомол. соед. Сб. статей, Химические свойства и модификация полимеров. 1964, стр. 243.
 84. E. F. Isard, F. W. Morgan, Ind. Eng. Chem., **41**, 617 (1949).
 85. G. N. Richards, J. Appl. Polym. Sci., **5**, 557 (1961).
 86. R. F. Schwenker, L. Lifland, E. Pasca, Text. Res. J., **32**, 797 (1962).
 87. З. А. Роговин, ЖВХО им. Менделеева, **7**, 154 (1962).
 88. Э. М. Акабян, Л. С. Гальбрайх, О. Ю. Охлобыстин, З. А. Роговин, Высокомол. соед., **8**, 959 (1966).
 89. R. Schegel, G. A. Saul, Rayon Text. Monthly, 1947, Sept. 72; 1947, Oct. 51.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР,
Ленинград