

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

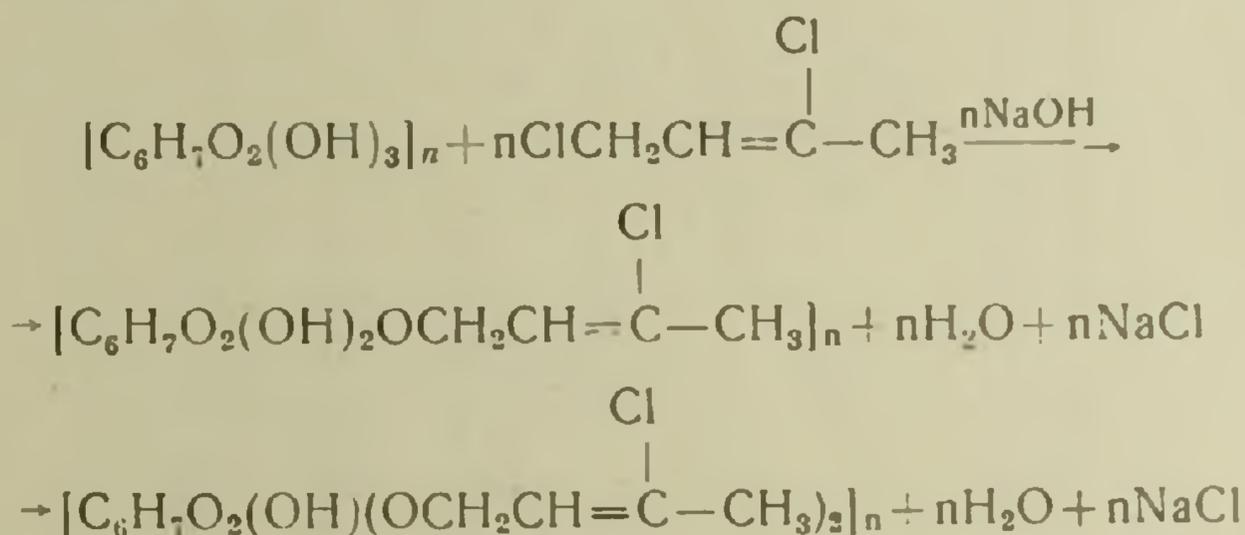
В. И. Исагулянц, академик АН Армянской ССР, и Т. А. Азизян

Синтез некоторых простых эфиров гликолевой кислоты на основе целлюлозы и 1,3-дихлорбутена-2

(Представлено 28. I. 1958)

Целлюлозо-гликолевая кислота или карбоксиметилцеллюлоза в виде натриевой соли получила широкое применение в различных отраслях народного хозяйства (<sup>1</sup>).

Развивая наши исследования(<sup>2</sup>) в области применения 1,3-дихлорбутена-2 для органического синтеза (<sup>3</sup>), мы изучили реакцию 1,3-дихлорбутена-2 с алкалицеллюлозой и синтезировали некоторые простые эфиры целлюлозы с хорошими выходами (70—95% теории). Эти эфиры (γ-хлоркротиловые эфиры) получены нами в виде моно- и ди-эфира по схеме:



Полученные γ-хлоркротиловые эфиры целлюлозы выделены в чистом виде и охарактеризованы данными элементарного анализа.

Они представляют собою прозрачные смолоподобные вещества от светло-желтого до желто-коричневого цвета, хорошо растворимые в спирте, ароматических углеводородах и их смесях. Растворы их после удаления растворителя образуют пленки.

γ-хлоркротиловые эфиры были получены нагреванием алкалицеллюлозы с 1,3-дихлорбутеном-2 в присутствии едких щелочей при температуре 80—150°. Была изучена реакция как в водной среде, так и в присутствии ароматических углеводородов. Реакционная смесь подвергалась отгонке с паром и, после удаления избытка 1,3-дихлорбутена-2 и растворителей, была выделена смесь γ-хлоркротиловых эфиров, которая очищалась от механических примесей экстракцией при помощи органических растворителей (табл. 1).

Таблица 1

Синтез  $\gamma$ -хлоркротиловых эфиров целлюлозы

№ опыта	Взято						Условия реакции			Получено $\gamma$ -хлоркротилов. эфира		Анализ		Примечание
	целлюлозы		1,3-дихлорбутена-2		NaOH		Среда	Продолж. реакции, нагр. в часах	Температура в °C	в г	в %	% Cl		
	в мол	в г	в мол	в г	в мол	в г						найдено	вычислено	
1	0,03	5	0,8	100	1,6	64	40%-ый раствор NaOH	26	60—90	9,94	95,02	20,85	20,81	Ди $\gamma$ -хлоркр. эфир целлюлозы $C_{14}H_{20}O_5Cl_2$
2	0,03	5	0,8	100	1,6	64	30 мл воды 200 мл бензола	52	80	4,50	58,21	14,13	14,17	Моно $\gamma$ -хлоркротиловый эфир целлюлозы $C_{10}H_{15}O_5Cl$
3	0,015	2,5	0,4	50	0,8	32	10 мл $H_2O$ 100 мл ксилола	52	130	1,84	48,42	13,84	14,17	Моно $\gamma$ -хлоркротиловый эфир целлюлозы $C_{10}H_{15}O_5Cl$
4	0,03	5	0,8	100	1,6	64	30 мл $H_2O$ 200 мл кумола	36	140—150	7,49	71,60	20,14	20,81	Ди $\gamma$ -хлоркротиловый эфир целлюлозы $C_{14}H_{20}O_5Cl_2$

## Синтез карбоксиметилцеллюлозы\*\*

№ опыта	γ-хлоркротилового эфира целлюлозы в г	HNO <sub>3</sub>		Продолжительность реакции в часах	Температура в °С	Получено КМЦ		Кислотные числа		Примечание
		концентрация в %	г			в г	в %	найдено	вычислено	
1	Моноэфира целл. 2	10	300	24	90	0,93	81,43	437	439	Дикарбоновая кислота C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>8</sub>
2	Диэфира целл. 2	20	75	24	50—85	1,18	68,60	572	575	Трикарбоновая кислота C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>10</sub>
3	Диэфира целл. 1	20	37,5	20	60—85	0,45	52,32	517	575	Трикарбоновая кислота C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>10</sub>
4	Диэфира целл. 1	10	75	20	50—85	0,50	58,10	572	575	Трикарбоновая кислота C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>10</sub>
5	Диэфира целл. 1	54	6	6	30—60	0,62	72,01	557	575	Опыт проведен в среде CCl <sub>4</sub> (94 г). Получена трикарбо- ноновая кислота C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>10</sub>
6	Диэфира целл. 1	54	6	6	30—60	0,598	69,6	551	575	Взято 94 г CCl <sub>4</sub> . трикарбоно- вая кислота C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>10</sub>

\* Простые эфиры гликолевой кислоты на основе целлюлозы и 1,3-дихлорбутена-2.

Таблица 3

## Анализы образцов КМЦ

Опыт № 1	Навеска 0,0110 г	0,81 мл	0,1 N	КОН	Найдено	к. ч. 412	Среднее к. ч. 437;
	Навеска 0,0108 г	0,89 мл	0,1 N	КОН	Найдено	к. ч. 461	
Вычислено для микромолекулы дикарбоновой кислоты $C_8H_8O_8$ к. ч. 439							
Опыт № 2	Навеска 0,0023 г	0,235 мл	0,1 N	КОН	Найдено	к. ч. 572	
	Навеска 0,0024 г	0,242 мл	0,1 N	КОН	Найдено	к. ч. 566	
Вычислено для микромолекулы трикарбоновой кислоты $C_{10}H_{12}O_{10}$ к. ч. 575;							
Опыт № 5	Навеска 0,01 г	0,976 мл	0,1 N	КОН	Найдено	к. ч. 557	
	Навеска 0,01 г	0,966 мл	0,1 N	КОН	Найдено	к. ч. 551	
Вычислено для трикарбоновой кислоты $C_{10}H_{12}O_{10}$ к. ч. 575.							
Опыт № 3	Навеска 0,0150 г	1,342 мл	0,1 N	КОН	Найдено	к. ч. 501,2	
	Навеска 0,0112 г	0,108 мл	0,1 N	КОН	Найдено	к. ч. 517	
Вычислено для трикарбоновой кислоты $C_{10}H_{12}O_{10}$ к. ч. 575							
Опыт № 4	Навеска 0,0023 г	0,235 мл	0,1 N	КОН	Найдено	к. ч. 572	
	Навеска 0,0101 г	1,077 мл	0,1 N	КОН	Найдено	к. ч. 597	
Вычислено для трикарбоновой кислоты $C_{10}H_{12}O_{10}$ к. ч. 575							
Опыт № 4	Навеска 0,0782 г	CO <sub>2</sub>	0,1172 г;	H <sub>2</sub> O	0,0372 г.		

Определены кислотных чисел

Найдено %: С 40,83; Н 5,32.  
 Вычислено для  $C_{10}H_{12}O_{10}$  %: С 41,09; Н 4,11.

} Элементарный анализ

Полученные эфиры были подвергнуты окислению азотной кислотой различной концентрации (10—54%-ной), а также в присутствии  $CCl_4$ .

Кроме того, было исследовано окисление при помощи перманганата калия в растворе ацетона.

В результате окисления  $\gamma$ -хлоркротиловых эфиров целлюлозы азотной кислотой были получены продукты типа КМЦ с хорошим выходом (52—72%). Окислением моноэфира целлюлозы была получена дикарбоновая кислота, а окисление ди  $\gamma$ -хлоркротилового эфира целлюлозы привело к образованию трикарбоновой кислоты, которые были идентифицированы определением кислотных чисел, а также полученными данными элементарного анализа (табл. 2 и 3).

Окисление  $\gamma$ -хлоркротиловых эфиров целлюлозы перманганатом калия дало низкий выход КМЦ (15—24%), что объясняется сильной деструкцией макромолекулы целлюлозы. В условиях окисления разбавленной азотной кислотой, а также перманганатом калия выделена также уксусная кислота, которая была идентифицирована в виде ее серебряной соли.

*Выводы.* Исследована реакция 1,3-дихлорбутена-2 с алкалицеллюлозой.

Получены моно- и ди  $\gamma$ -хлоркротиловые эфиры целлюлозы с выходом 70-95% теории, которые описываются впервые.

Исследована реакция окисления  $\gamma$ -хлоркротиловых эфиров целлюлозы азотной кислотой и получены целлюлозо-гликолевые кислоты различной основности, т.е. карбоксиметилцеллюлоза.

В результате проделанной работы предложен новый путь получения КМЦ с заменой дефицитной хлоруксусной кислоты 1,3-дихлорбутеном-2.

Институт органической химии  
Академии наук Армянской ССР

Վ. Ի. ԻՍԱԳՈՒԼՅԱՆՑ ԵՎ Թ. Ա. ԱԶԻՉՅԱՆ

### Գլիկոլարթի մի քանի պարզ էֆիրների սինթեզը ցելյուլոզայի եվ 1,3-դիքլորբուտեն-2-ի հիման վրա

Ցելյուլոզա-գլիկոլարթներն՝ կամ կարբոքսիմեթիլցելյուլոզան նատրիումի աղի ձևով լայն կիրառություն է գտել ժողովրդական տնտեսության տարբեր բնագավառներում:

Ներկա աշխատանքի նպատակն է եղել ստանալ կարբոքսիմեթիլցելյուլոզա, օգտագործելով հեշտ մատչելի 1,3-դիքլորբուտեն-2-ը:

Ցելյուլոզայի և 1,3-դիքլորբուտեն-2-ի փոխազդեցությամբ կծու նատրիումի ներկայությամբ ստացված են համապատասխան մոնո- և դի- $\gamma$ -քլորկրոտիլ էֆիրները 70—95% ելքով: Այդ ցելյուլոզայի էֆիրները ենթարկվել են օքսիդացման կալիումի պերմանգանատի և ազոտական թթվի միջոցով, ըստ որում մոնո- $\gamma$ -քլորկրոտիլ էֆիրը տալիս է դիկարբոնաթթու, իսկ դի- $\gamma$ -քլորկրոտիլ էֆիրը՝ տրիկարբոնաթթու:

Ազոտական թթվի գեպրում կարբոքսիմեթիլցելյուլոզայի ելքը կազմում է 52—72%, իսկ կալիումի պերմանգանատի գեպրում՝ 15—24%: Թթվի ցածր ելքը, երբ օքսիդացման համար օգտագործվում է կալիումի պերմանգանատը, կարելի է բացատրել նրանով, որ

վերջինս նպաստում է ցելյուլոզայի մակրոմոլեկուլի ուժեղ դեստրուկցիային, որը տեղի  
չի ունենում ադոտահան թթվով օքսիդացման ժամանակ:

Այսպիսով առաջարկված է կարբոքսիմեթիլցելյուլոզայի ստացման նոր մեթոդ, որը  
փոխարինում է դժվար մատչելի բիր-բացախաթթուն 1,3-դիբրոբուտեն-2-ով:

#### ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

<sup>1</sup> К. Ф. Жигач, Финкельштейн. „Химическая наука и промышленность“, № 1,  
стр. 76 1957. <sup>2</sup> В. И. Исагулянц, Г. Т. Татевосян, Т. Есаян, „Успехи химии“, XIX,  
6, 744 (1950) <sup>3</sup> Т. А. Азизян, Кандидатская диссертация, Ереван, Хим. институт АН  
АрмССР, 1955.