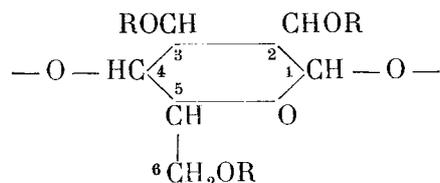


И. И. ШОРЫГИН, член-корреспондент Академии Наук СССР,
и И. И. МАКАРОВА-ЗЕМЛЯНСКАЯ

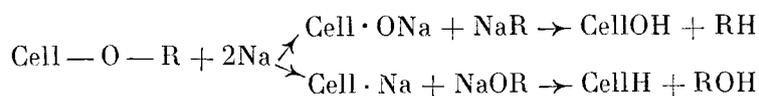
**РАЗЛОЖЕНИЕ ПРОСТЫХ И СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ
ПРИ ДЕЙСТВИИ РАСТВОРА МЕТАЛЛИЧЕСКОГО НАТРИЯ
В ЖИДКОМ АММИАКЕ**

В предыдущем нашем сообщении были описаны опыты разложения различных простых эфиров при действии раствора металлического натрия в жидком аммиаке. Эта реакция была применена нами также и к эфирам целлюлозы, простым и сложным.

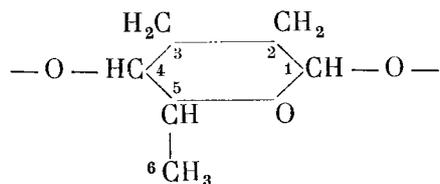
Опыты с эфирами целлюлозы представляли большой интерес с точки зрения химии целлюлозы. Триэфиры целлюлозы содержат в каждом глюкозном остатке цепей главных валентностей целлюлозы по 3 этерифицирующим группы R (у 2, 3 и 6-го атомов C):



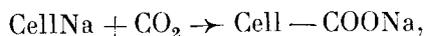
Ожидаемое разложение этих эфиров могло идти по следующим направлениям:



В результате должно было получиться или Na-соединение целлюлозы типа алкалицеллюлозы, или неизвестные до сих пор металлоорганические соединения целлюлозы, а затем дезоксицеллюлоза



неизвестный до сих пор продукт замены всех (или части) гидроксильных групп целлюлозы атомами водорода. При действии на реакционную смесь CO_2 можно было ожидать образования дезоксицеллюлозокарбоновых кислот:



соединений тоже неизвестного еще типа.

Нельзя было предвидеть заранее, как отнесутся к действию Na глюкозидные кислородные мостики, соединяющие отдельные остатки глюкозы в цепи главных валентностей целлюлозы, и внутренние кислородные мостики в остатках глюкозы, — будут ли они расщепляться или же останутся неизменными.

Нами были поставлены опыты с самой целлюлозой и с ее бензиловым, метиловым и уксуснокислым эфирами. Контрольные опыты с абсолютно сухим беленым линтером показали, что цепи главных валентностей целлюлозы не расщепляются заметным образом в наших условиях, например линтер, имевший первоначально медное число 0.03 и иодное число 0.21 (по Бергману и Махемеру), показал, после 48-часового воздействия раствора Na в жидком NH_3 , медное число 0.1 и иодное число 0.29.

Бензиловый эфир целлюлозы, содержащий $2\frac{3}{4}$ бензиловых группы на каждый остаток глюкозы (определение числа свободных гидроксильных групп производилось по методу Церевитинова) целиком реагировал с раствором натрия, взятого из расчета 2 атома Na на каждую эфирную группу, и реакционная масса окрашивалась в красный цвет в результате образования $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Na}$. Было проведено 5 опытов с продолжительностью воздействия от 6 до 48 час., в результате получалась обратно целлюлоза (из 8 г эфира около 5.5 г) с несколько повышенным иодным числом (около 2.0 вместо 0.2 исходного линтера)* и дибензил (около 0.5 г.). Результаты опытов указывают на то, что расщепление идет исключительно в направлении образования алкалицеллюлозы и $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Na}$. При пропускании в реакционную смесь CO_2 (после испарения NH_3) не удалось получить фенолуксусную кислоту по причинам, о которых уже упоминалось выше; в одном из опытов наблюдалось образование незначительного количества бензойной кислоты (0.17 г), происхождение которой можно объяснить лишь расщеплением группы $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ с образованием $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}$; в других опытах не удалось однако изолировать бензойную кислоту.

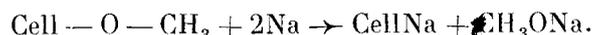
Исходный метиловый эфир целлюлозы, полученный из линтера по способу Денхама и Вудхуза, содержал 41.15% (OCH_3) (теоретическое содержание метоксильных групп в триметилцеллюлозе равно 45.5%); количество Na было взято по расчету 6 атомов его на каждый метилированный остаток глюкозы; реакция продолжалась 24—48 час. По окончании реакции и испарении NH_3 был замечен остаток непрореагировавшего натрия; пропускался ток сухого N_2 или H_2 , затем CO_2 , причем начиналась очень бурная реакция и масса обугливалась. Этого нежелательного явления удалось избежать, пропуская CO_2 при охлаждении до 0° и обрабатывая продукт реакции влажным эфиром (при обработке спиртом тоже происходит обугливание). Целлюлозный остаток продукта реакции содержал в различных опытах 24—29% (OCH_3), таким образом при нашей обработке отщеплялись 35—45% имевшихся в эфире метильных групп. В продуктах реакции не найдено уксусной кислоты, которая могла бы образоваться

* Повышение иодного числа произошло очевидно не при действии раствора Na, а при бензилровании целлюлозы.

при действии CO_2 на CH_3Na , вероятно вследствие взаимодействия CH_3Na с NH_3 и с эфиром целлюлозы; удалось выделить небольшое количество (0.2 г, когда было взято для реакции 4.2 г триметилцеллюлозы) целлюлозоподобного вещества кислого характера, титрование которого $n/10$ NaOH показало содержание 2.6% COOH , что соответствует присутствию одной карбоксильной группы примерно в 8 остатках глюкозы. Таким образом, хотя главная реакция идет по видимому с образованием алкалицеллюлозы



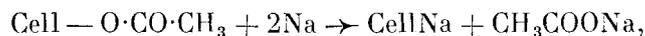
но все же отчасти имеет место также и другое расщепление:



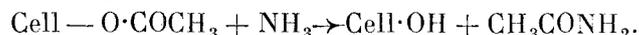
Образование металлоорганических соединений целлюлозы обнаруживается при энергичном воздействии CO_2 и спирта на продукты реакции, сопровождающемся обугливанием целлюлозного материала (см. выше).

С бензиловым и метиловым эфирами целлюлозы были произведены также опыты нагревания в запаянных трубках с натриевой проволокой в присутствии бензола. Оказалось, что метиловый эфир не разлагается и не изменяется заметно при нагревании на кипящей водяной бане в течение 11 час.; при вскрытии охлажденной трубки внутреннего давления не обнаружено, и продукт содержал 39.2% (OCH_3). При таком же нагревании бензинового эфира в течение 20 час. замечено разложение, дающее о себе знать по появлению около натриевой проволоки красной окраски (образование $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Na}$). Исследование целлюлозного остатка, полученного при этом опыте, еще не закончено.

При опытах с триацетатом целлюлозы количество взятого натрия соответствовало 2 атомам Na на каждую эфирную группу; реакция с раствором Na в жидком NH_3 велась в течение 2 суток, причем Na прореагировал количественно. По окончании реакции и испарении NH_3 был пропущен ток сухой CO_2 , причем наблюдалось сильное разогревание. Содержание связанной уксусной кислоты в целлюлозном остатке оказалось 2.1% (в исходном ацетате оно равнялось 62.5%). Таким образом отщепление остатков уксусной кислоты идет почти количественно, вероятно по следующей схеме:



хотя возможна и другая реакция (аммонолиз):



В продуктах реакции было обнаружено присутствие значительного количества уксусной кислоты; продукт превращения целлюлозы в настоящее время исследуется нами.

Применявшаяся нами аппаратура описана в работе Шорыгина и Макаровой-Землянской⁽¹⁾.

Лаборатория органической химии
Научно-исследовательского института вискозы.
Москва.

Поступило
13 II 1937.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ P. Schorigin, N. N. Makarowa-Semljanskaja, Ber., 69 1718 (1936).