

П. В. ПОПОВ

**О НОВОЙ МЕТОДИКЕ АЦЕТИЛИРОВАНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ
ХЛОРИСТЫМ АЦЕТИЛОМ**

(Представлено академиком А. Е. Арбузовым 1 VII 1944)

Вопрос о значении третичных оснований, в частности пиридина, при ацетилировании целлюлозы хлористым ацетиллом нельзя считать решенным.

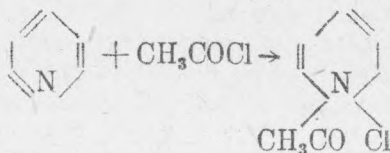
Традиционное объяснение (1), сводящее роль третичных аминов к связыванию хлористого водорода, образующегося при ацетилировании хлорангидридами, конечно, не отражает полностью сущности протекающего процесса.

Проведенные в свое время исследования по замене пиридина на другие третичные основания (хинолин, диметиланилин и др.) при ацетилировании целлюлозы хлористым ацетиллом в среде бензола, при всех прочих равных условиях, установили наличие резкого снижения степени этерификации (2). К аналогичному выводу значительно ранее пришли и другие авторы (3).

Таким образом, если связывание выделяющегося при этерификации хлористого водорода и имеет значение при ацетилировании по данному методу, все же мы не должны считать его первостепенным фактором, так как Гессу (4) удалось получить триацетат целлюлозы при помощи хлористого ацетила в отсутствие третичных оснований и даже под давлением хлористого водорода.

Можно считать, что важнейшим фактором этерификации по данному методу является образование реакционного комплекса пиридина с хлористым ацетиллом (5).

Продукт присоединения хлористого ацетила к пиридину является активным передатчиком ацетила и применяется как энергичное ацетилирующее средство (6).



Исходя из изложенного, небезинтересно было найти заменитель пиридина, способный образовывать комплекс с хлористым ацетиллом, а также связывать образующийся в процессе этерификации хлористый водород. Наиболее подходящим продуктом для данной цели, по нашему мнению, является диоксан — циклический простой эфир этиленгликоля (7).

Одним из наиболее интересных свойств диоксана, как и целого ряда других простых эфиров, является его способность к ряду

реакций присоединения, например с галоидами, галоидоводородами, серной кислотой (7), а также с хлорангидами карбоновых кислот (8).

Диоксан был приготовлен нами по методу А. Г. Фаворского (7).

Ацетилированию был подвергнут отваренный линтер. Этерификация осуществлялась при помощи хлористого ацетила. Соотношения отдельных реагирующих компонентов были следующие.

В первом опыте на 1 моль абсолютно сухого линтера бралось 6 молей свежеперегнанного хлористого ацетила, 20 молей пиридина и 102 моля пиридина как разбавителя. Этерификация продолжалась 8 часов при нагревании на кипящей водяной бане.

Подробное описание метода этерификации и анализа полученных эфиров см. (9).

Во втором опыте вместо пиридина был взят диоксан в количестве 122 молей, т. е. он заменял собою пиридин (20 мол.) и пиридин разбавитель (102 моля).

После 8-часового нагревания с обратным холодильником летучие продукты отгонялись под вакуумом, а полученные эфиры анализировались на содержание связанной уксусной кислоты.

Таблица 1

Исходный материал	Влага в %	Хлористый ацетил в молях	Комплексообразующие вещества в молях		Разбавитель 102 моля	Содержание связанной CH_3COOH в %
			пиридин	диоксан		
Линтер отваренный	7,0	6	20	—	Пиридин	20,0
» »	7,0	6	—	20	Диоксан	30,0

Полученные результаты (табл. 1) показали, что при прочих равных условиях степень этерификации в присутствии диоксана значительно выше, нежели в пиридине.

Следовательно, предположение о замене пиридина диоксаном при ацетилировании по данному методу полностью подтвердилось. Оксидный комплекс диоксана и хлористого ацетила, оказался не менее активным передатчиком ацетила, чем соответствующий аммонийный комплекс пиридина.

Полученные данные объясняют результаты наших более ранних работ, в которых ацетилирование проводилось хлористым ацетиллом в отсутствие пиридина в ряде разбавителей (бензол, четыреххлористый углерод, фенетол, нитробензол и др.). Во всех этих средах этерификация практически очень низка (табл. 2).

Таблица 2

Исходный материал	Влага в %	Хлористый ацетил в молях	Разбавитель 122 моля	Содержание связанной CH_3COOH в %
Линтер отваренный . . .	7,0	6	Бензол	1,8
» » . . .	7,0	6	Тетрахлорметан	2,9
» » . . .	7,0	6	Фенетол	13,5
» » . . .	7,0	6	Нитробензол	14,3
» » . . .	7,0	6	Уксусная кислота	50,0

Исключение представляла уксусная кислота, в среде которой наблюдалось резкое повышение степени этерификации, что, по всей вероятности, находится в прямой связи с образованием активного

оксониевого комплекса уксусной кислоты с хлористым ацетилом. Подтверждением этого предположения могут служить обширные исследования В. В. Челинцева⁽¹⁰⁾, а также работа М. Шостаковского⁽¹¹⁾.

Некоторое повышение степени этерификации в таких кислородсодержащих средах, как фенетол, нитробензол (в сравнении с результатами, полученными в бензоле), также следует объяснить тенденцией к образованию ими оксониевых комплексов.

Выводы. 1. Установлено, что замена пиридина при ацетилировании линтера хлористым ацетилом приводит к повышению степени этерификации.

2. Полученные результаты являются новым доказательством значения промежуточных оксониевых и аммониевых комплексов для этерификации по данному методу.

Лаборатория химии Одесского института
инженеров мукомольной промышленности и
элеваторского хозяйства им. И. В. Сталина

Поступило
10 V 1944

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ю. Коршун, Курс органической химии, Харьков, Киев, 1932, стр. 301.
² И. Шеттле, Н. Ключкин, Н. Михайлов, П. Попов, М. Фукс, Бюлл. Всесоюз. хим. общ. им. Д. Менделеева, 1939; И. Шеттле, Н. Ключкин, М. Фукс, Ж. П. Х., **12**, 1143; (1939). ³ В. Хиккинботтом, Реакция органических соединений, 1939, стр. 115; Пластические массы, сб. 3, 1939, стр. 53. ⁴ П. П. Шорыгин, Химия целлюлозы, 1939, стр. 284. ⁵ Данишгедт и Циммерман, Ж. Р. Ф. Х. О., XIX (74), 1887. ⁶ Н. Н. Ворожцов, Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей, 1940, II, 92; Э. Хейзер, Руководство по химии целлюлозы, 1933, стр. 74; В. Шленк и Э. Бергман, Органическая химия, I, 1936, стр. 388; П. П. Шорыгин, Химия целлюлозы, 1939, стр. 303; С. Н. Ушаков, Эфиры целлюлозы и пластические массы на их основе, 1941, стр. 285. ⁷ А. Е. Фаворский, Ж. Р. Х., О., **38**, 741 (1906). ⁸ G. Vawoglis Ber., 71, 32 (1938). ⁹ И. Шеттле и Н. Ключкин, Ж. П. Х., **9**, 1626 (1936). ¹⁰ В. В. Челинцев и В. К. Коновалов, Ж. Р. Х. О., 42, 1614 (1940); В. В. Челинцев, Контактно-каталитические процессы в области органических соединений и их приложение в технике, Л., 1927; В. В. Челинцев, Исследование высших валентностей у кислородных, сернистых и азотистых органических соединений, М., 1912. ¹¹ М. Шостаковский, ДАН, ХLI, 124 (1943).