

К. КАРОЛИН, С. ФАЙНГОЛЬД

О СИНТЕЗЕ ПОЛИГЛИКОЛЕВЫХ ЭФИРОВ НА БАЗЕ
ВТОРИЧНЫХ СПИРТОВ

В предыдущем сообщении [1] описаны результаты синтеза гексаэтиленгликолевых эфиров высших спиртов. Показано, что как методом эфирного синтеза Вильямсона, так и оксиэтированием спиртов можно получить достаточно чистые препараты с хорошими выходами (60—85%). Однако запасы первичных спиртов весьма ограничены, поэтому для переработки следует использовать вторичные спирты. Естественно, первым шагом в этом направлении является изучение реакции превращения их в поверхностно-активные вещества.

Представляет интерес получить неионогенные ПАВ на основе высших вторичных спиртов, содержащих гидроксильную группу в различных положениях алкильной цепи, чтобы установить зависимость свойств их от строения исходного спирта. Для синтеза полигликолевых эфиров вторичных спиртов в качестве исходного продукта применялся додеканол.

Экспериментальная часть

Синтез исходных веществ. Вторичные спирты C_{10} — C_{12} синтезировались по Гриньяру с магний-органическими соединениями соответствующих галогенопроизводных и альдегидами. Необходимые исходные вещества, как галогенопроизводные, так и альдегиды, были получены лабораторным путем. Первые синтезированы в виде бромпроизводных путем реакций между первичными спиртами и 48%-ным раствором HBr [2], альдегиды — методом синтеза валерианового альдегида [3], который использован нами и для синтеза масляного и гексильного альдегидов. Из

Таблица 1

Физические константы альдегидов

Соединение	Т. кип., °С		n_D^{20}		D_4^{20}	
	Данные [3]	Синтез	Данные [3]	Синтез	Данные [3]	Синтез
Бутаналь	73	73—73,2	1,3836	1,3836	0,8040	0,8068
Пентаналь	103	102,5—103,5	1,3947	1,4068	0,8105	0,8120
Гексаналь	128	128—128,5	1,4030	1,4038	0,8139	0,8165

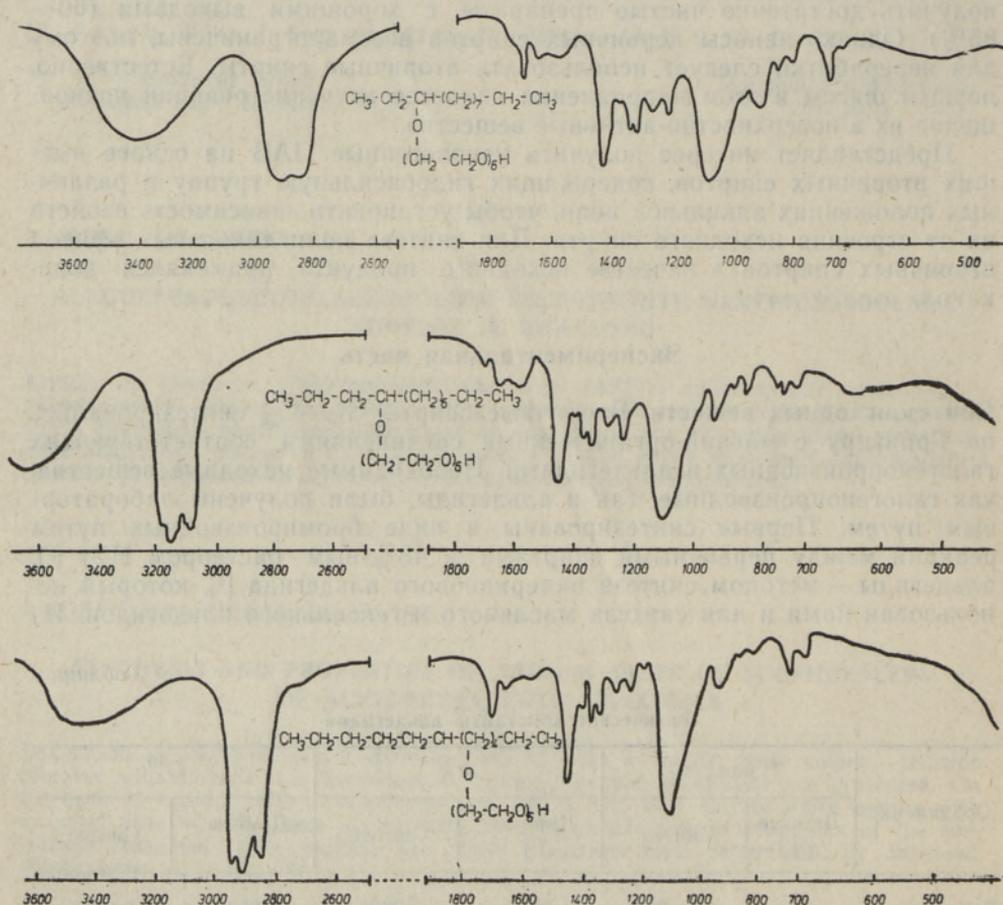
Таблица 2

Ректификация додеканолов

Соединение	Кол-во основной фракции		Т. плав., °С	Т. кип., °С	n_D^{20}		
	г	% от общей загрузки			Остаточное давление, мм рт. ст.	Данные [4]	Фактически
Додеканол-6	116,35	36,1	29	119—122	10	—	—
Додеканол-5	108,35	43,2	—	112—114	6	1,4888	1,4388
Додеканол-4	48,95	32,1	—	126—128	20	1,4390	1,4365
Додеканол-3	62,8	26,8	—	108,5—110	3	1,4402	1,4402

альдегидов промышленного производства использованы пропионовый, октиловый и нониловый.

Физико-химические константы синтезированных альдегидов приведены в табл. 1.



ИК-спектры синтезированных изомерных додецилпентаэтоксистеранолов.

Таблица 3

Физико-химические характеристики изомерных додецилпентаэтоксиганолов

Исходные вещества	Формулы синтезированных продуктов	Получено продукта		n_D^{25}	Состав по элементарному анализу			
		g	% от теор.		расчетный		фактический	
					С	Н	С	Н
Додеканол-1	$C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_5CH_2CH_2OH$	53,2	58,0	1,4492	64,0	11,19	68,48	12,31
Додеканол-3	$CH_3-CH_2-CH(O-CH_2CH_2O)_5CH_2CH_2OH$	23,1	49,0	1,4560	64,0	11,19	60,40	12,94
Додеканол-4	$CH_3-CH_2-CH_2-CH(O-CH_2CH_2O)_5CH_2CH_2OH$	14,3	31,17	1,4545	64,0	11,19	70,23	12,73
Додеканол-6	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH(O-CH_2CH_2O)_5CH_2CH_2OH$	13,6	31,0	1,4520	64,0	11,10	70,43	12,86

Синтез изомерных додеканолов. Додеканол-6 (т. плав. 29°C) получен из гексилового альдегида и гексилбромида после удаления эфира, додеканол-5 — двумя различными методами из октилового альдегида и бутилбромида, а также гептилбромида и валерианового альдегида. Додеканол-4 синтезирован из масляного альдегида и октилбромида, додеканол-3 — из пропионового альдегида и нонилбромида.

Полученные по Гриньяру додеканолы очищались вторично вакуумной ректификацией (табл. 2).

Изомерные додецилэтоксиэтанола синтезировались по Вильямсону [1]. У полученных продуктов определены физико-химические характеристики (табл. 3), а также инфракрасные спектры (рисунок).

Обсуждение результатов

На основе физико-химических характеристик и инфракрасных спектров можно заключить, что синтез гексаэтиленгликолевых эфиров заданного строения из изомерных додеканолов, а следовательно, и неионогенных ПАВ на базе вторичных спиртов принципиально возможен. Однако выход целевых продуктов при синтезе вторичных спиртов значительно меньше, чем при синтезе первичных. Он составляет 30—45% от теоретического и закономерно снижается по мере перемещения гидроксильной группы в молекуле вторичного спирта от периферии к центру. Несмотря на то что синтез изомерных алкоксиэтанолов проводили при более мягких условиях, в продуктах реакции содержание высокомолекулярных и полигликолевых остатков составляет значительную часть (выше 50%). В целевой фракции содержание побочных продуктов реакции — карбонильных и сложноэфирных продуктов, а также непредельных соединений и альдегидов — несмотря на многократную очистку, было довольно значительным. Поэтому требовалась дополнительная очистка хроматографическим методом.

Выводы

1. Выход изомерных гексаэтиленгликолевых эфиров додецилового спирта снижается по мере перемещения гидроксильной группы в молекуле вторичного спирта от периферии к центру алкильной цепи.

2. В случае вторичных спиртов в качестве побочных продуктов реакции, кроме карбонильных и сложноэфирных соединений, появляются непредельные и альдегидные соединения.

3. Синтезированы додецил-3-пентаэтоксиэтанол, додецил-4-пентаэтоксиэтанол, додецил-6-пентаэтоксиэтанол, и определены их физико-химические характеристики и инфракрасные спектры.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каролин К., Файнгольд С., Лахе Л., Вахемьяе А., Изв. АН ЭССР. Химия, 27, № 1 (1978).
2. Общий практикум по орг. химии (под ред. А. Н. Коста). М., 1965, с. 170.
3. Kuhn, R., Grundmann, C., Ber., 70, 1897 (1937).
4. Satkovski, W., Hsu, G., Ind. Engng Chem., 49, 1875 (1957).

K. KAROLIN, S. FAINGOLD

POLÜGLÜKOOLEETRITE SUNTEES SEKUNDAARSETEST ALKOHOLIDEST

Artiklis on kirjeldatud kindla koostisega alküülpolüetoksüetanoolide saamist sekundaarsetest isomeersetest dodekanoolidest Williamsoni etersünteesimeetodil. On esitatud sünteesitud heksaetüleenglükoolietrite (üldvalem $C_{12}H_{25}O$ $(CH_2CH_2O)_6H$) füüsikalised konstandid ja infrapunased spektrid.

K. KAROLIN, S. FAINGOLD

SYNTHESIS OF POLYGLYCOL ETHERS FROM SECONDARY ALCOHOLS

In this paper the synthesis of secondary dodecanols is described. A series of defined hexaethylene glycol monoethers of formula $C_{12}H_{25}O$ $(CH_2CH_2O)_6H$ have been prepared from secondary dodecanols by the Williamson ether synthesis method. The preparative technique, some physical constants and infrared spectra of the nonionics are reported.