

Вайке ЛААН, С. ФАЙНГОЛЬД

СИНТЕЗ НАТРИЕВЫХ СОЛЕЙ N-ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕВЫХ ЭФИРОВ N-КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ АЛКИЛАМИНОВ

Представлена О. Эйзенем

Органические соединения с общей формулой $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$
|
 $\text{RNCH}_2\text{COONa}$

(где R — алкильный радикал C_{10} — C_{16} и $n=5$) представляют собой поверхностно-активные вещества (ПАВ) амфотерного типа. Они должны обладать совокупностью свойств, обеспечивающих высокие технологические характеристики для ряда физико-химических процессов. Например, наличие аминной группы обуславливает хорошую моющую способность в жесткой воде и повышает диспергирующую способность, полиэтиленгликолевая цепь увеличивает смачивающую способность, а карбоксильная группа — антиресорбционные свойства. Присутствие в молекуле ПАВ нескольких гидрофильных групп не только стимулирует эффекты синергизма, но и придает веществу новые свойства.

Имеются данные о возможности синтеза веществ подобного типа, — но только в их смеси, что не позволяет определить свойства каждого из них с достаточной степенью точности.

Мы ставили своей целью разработку метода синтеза чистых веществ с различной длиной гидрофобной группы для установления зависимости поверхностно-активных свойств от структуры ПАВ.

В литературе [1] описан процесс оксиэтилирования жирного амина до аминок спирта с последующим оксиэтилированием аминок спирта до алкиламино-N-полиэтиленгликолевого эфира. Алкиламино-N-полиэтиленгликолевый эфир реагирует с ONCCN ; полученные нитрилы превращаются под действием щелочи в алкиламино-N-полиэтиленгликолевые эфиры N-карбоновых кислот.

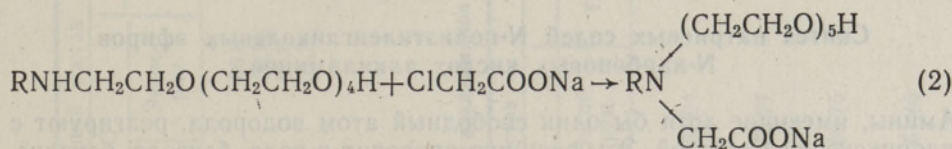
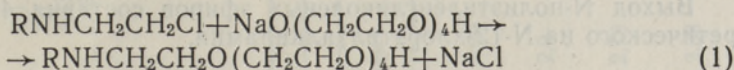
Группой японских химиков была исследована реакция высших жирных аминов с этиленоксидом [2]. Установлено, что в присутствии катализатора слабого основания образуются третичные амины, а в присутствии сильных щелочей — вторичные амины. В этой реакции водород гидроксильной группы более реакционноспособен, чем водород аминной группы. Замещение свободного водорода у амина происходит при реакции аминов с хлоруксусной кислотой [3-7].

Оксиэтилирование аминов и аминок спиртов приводит к образованию алкил-N-полиэтиленгликолевых эфиров со среднестатистическим содержанием оксиэтильных групп. Для получения индивидуальных веществ этот метод не пригоден.

Нами разработан способ, основанный на присоединении к N-(2-хлорэтил)алкиламину гликолята натрия (аналогично реакции Вильямсона) с последующим присоединением к N-полиэтиленгликолевым эфирам

алкиламинов натриевой соли хлоруксусной кислоты. В результате этой реакции получается довольно чистый продукт. Об этом свидетельствуют физико-химические свойства, элементарный анализ, ИК- и ЯМР-спектры синтезированных продуктов.

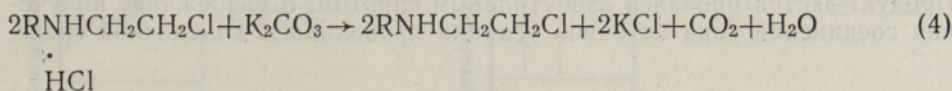
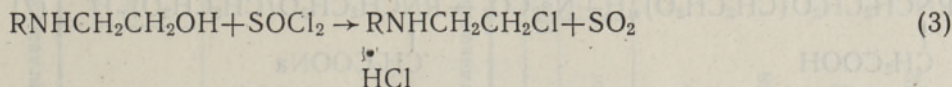
Последовательность синтеза:



Синтез N-(2-хлорэтил)алкиламинов

Замена OH-группы хлором в аминоспиртах осуществляется в результате воздействия хлористого тионила или пятихлористого фосфора [8-10] в среде хлороформа, бензола, петролейного эфира, пиридина. Образуются гидрохлориды хлоридов соответствующих аминоспиртов с последующим выделением свободного амина щелочью.

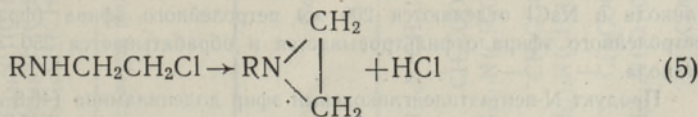
Аминоспирты (общая формула: $\text{RNHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, где R=10, 12, 14, 16) подвергались хлорированию тионилхлоридом в среде хлороформа, свободный амин выделялся 50%-ным раствором K_2CO_3 :



Соотношение аминоспирта и тионилхлорида 1 : 1,1. Продукт осаждается в виде гидрохлорида хлорида аминоспирта и используется в дальнейшем без очистки. Гидрохлорид хлорида аминоспирта обрабатывается 50%-ным раствором K_2CO_3 до получения свободного амина при температуре около 40°C в течение 4 ч.

Синтез N-полиэтиленгликолевых эфиров алкиламинов

К полученному хлориду аминоспирта присоединяется гликолят натрия при температуре до 200° . При приготовлении гликолята натрия для получения монопроизводных берется 8 эквивалентов гликоля на 1 эквивалент натрия [11]. Исследования показали, что в данном случае имеет место побочная реакция образования иминов, количество которых зависит от температуры:



В связи с этим реакционную смесь нагревали до 200° и выдерживали при перемешивании при этой температуре несколько часов.

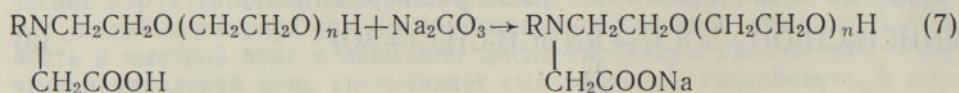
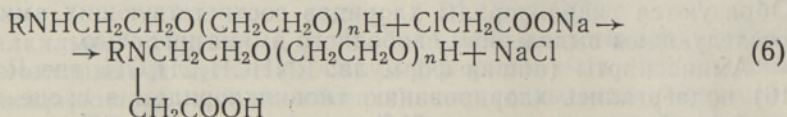
Содержимое колбы после реакции экстрагировалось петролейным эфиром (фракция 70—100°). Затем отделялись нерастворимые полигликоли и NaCl. Вытяжка петролейного эфира подвергалась обработке 50%-ным раствором этанола. Продукт, растворенный в 50%-ном растворе этанола, выпаривался досуха.

Выход N-полиэтиленгликолевых эфиров составил 40—50% от теоретического на N-(2-хлорэтил)алкиламин.

Синтез натриевых солей N-полиэтиленгликолевых эфиров N-карбоновых кислот алкиламинов

Амины, имеющие хотя бы один свободный атом водорода, реагируют с хлоруксусной кислотой. Эту реакцию проводят в воде, бензоле, бензине, ацетоне [3-5]. Продукт реакции выделяется в виде Na- [4], Ba- [6] и Ca-солей [7].

Нами была разработана реакция присоединения натриевой соли хлоруксусной кислоты к N-полиэтиленгликолевому эфиру с последующей обработкой N-карбоновых кислот Na₂CO₃ до получения натриевых солей:



Продукт экстрагировался изобутиловым спиртом. Во избежание получения соединений типа бетаинов реакция проводилась в щелочной среде.

Экспериментальная часть.

Синтез натриевой соли N-пентаэтиленгликолевого эфира N-уксусной кислоты додециламина

1. N-(2-хлорэтил)додециламин. К 89,5 г *n*-додециламиноэтанола, растворенного в 400 мл хлороформа, при пониженной температуре добавляется в течение 1 ч 47,65 г хлористого тионила, растворенного в 100 мл хлороформа. После кипячения в течение 1 ч раствор выпаривается вначале под лампой и при атмосферном давлении, а затем досуха в вакууме. Для нейтрализации продукт растворяется опять в хлороформе и нейтрализуется 50%-ным раствором K₂CO₃ в течение 4 ч при 40°. После фильтрации хлорид аминспирта высушивается K₂CO₃. Выход N-(2-хлорэтил)додециламина — 66,1 г.

2. N-пентаэтиленгликолевый эфир додециламина. Натрий (6,13 г) растворяется в тетраэтиленгликоле (200 г). Раствор нагревается с N-(2-хлорэтил)додециламином (66,1 г) и выдерживается при 200° несколько часов. По окончании реакции полигликоли и NaCl отделяются 200 мл петролейного эфира (фракция 70—100°). Слой петролейного эфира отфильтровывается и обрабатывается 250 мл 50%-ного раствора этанола.

Продукт N-пентаэтиленгликолевый эфир додециламина (46,8 г), перешедший в слой этанола, был получен после выпаривания растворителя.

3. Натриевая соль N-пентаэтиленгликолевого эфира N-уксусной кислоты додециламина. Хлоруксусная кислота (11,9 г) растворяется в 130 мл воды, при перемешивании

Таблица 1

Характеристика N-пентаэтиленгликолевых эфиров алкиламинов

Формула	M	n_D^{20}	d_4^{20}	Элементный состав					
				H		C		N	
				Теорет.	Экспе- рим.	Теорет.	Экспе- рим.	Теорет.	Экспе- рим.
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_5\text{H}$	387,6	0,9781	1,4598	11,2	11,18	61,9	60,8	3,6	3,59
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_5\text{H}$	406,6	0,9680	1,4605	11,7	11,74	65,2	64,95	3,4	3,4
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_5\text{H}$	433,7	0,9404	1,4612	11,85	11,82	66,4	66,8	3,23	3,24
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_5\text{H}^*$	461,7	—	1,4618	12,1	12,0	67,6	67,2	3,02	2,98

* Температура плавления 26,5 °С.

Таблица 2

Характеристика натриевых солей N-пентаэтиленгликолевых эфиров N-уксусной кислоты алкиламинов

Формула	M	Элементный состав					
		H		C		N	
		Теорет.	Экспе- рим.	Теорет.	Экспе- рим.	Теорет.	Экспе- рим.
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_5\text{H}$ CH_2COONa	457,6	9,7	10,15	57,7	57,04	3,06	3,19
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_5\text{H}$ CH_2COONa	485,6	9,98	10,65	59,75	59,77	2,9	3,14
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_5\text{H}$ CH_2COONa	513,7	10,2	10,87	60,75	60,75	2,73	3,19
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_5\text{H}$ CH_2COONa	541,8	10,42	10,93	62,0	61,46	2,58	2,53

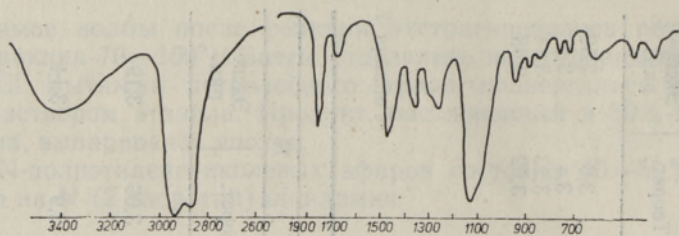


Рис. 1. ИК-спектр N-пентаэтиленгликолевого эфира додециламина.

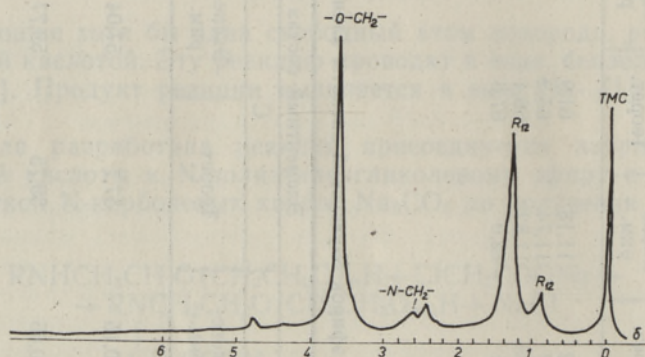


Рис. 2. ЯМР-спектр N-пентаэтиленгликолевого эфира додециламина.

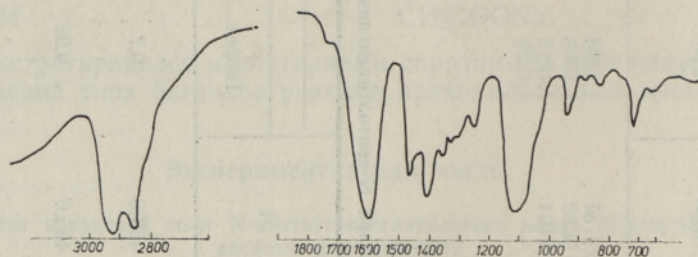


Рис. 3. ИК-спектр натриевой соли пентаэтиленгликолевого эфира N-уксусной кислоты додециламина.

прибавляется 40%-ный раствор NaOH (11,4 г) и N-пентаэтиленгликолевый эфир додециламина (46,8 г). Реакционная смесь нагревается при 90° в течение 4 ч. После завершения реакции содержимое колбы выпаривается досуха и обрабатывается «хх» ацетоном, ацетоновый экстракт высушивается. Натриевая соль образуется после обработки продукта 5%-ным раствором Na₂CO₃ при перемешивании в течение 2 ч при 40°. Обработкой эфиром (100 мл) отделяются нерастворимые в воде балластные соединения. Водный раствор (около 200 мл) экстрагируется 100 мл изобутилового спирта.

Аналогично N-пентаэтиленгликолевым эфирам додециламина были синтезированы N-пентаэтиленгликолевые эфиры децил-, тетрадецил-, гексадециламинов. В табл. 1 приводятся данные элементарного анализа и физико-химические показатели препаратов, на рис. 1 и 2 — их ИК- и ЯМР-спектры.

Натриевые соли N-пентаэтиленгликолевого эфира N-уксусной кислоты децил-, тетрадецил- и гексадециламина синтезировались так же, как натриевая соль N-пентаэтиленгликолевого эфира N-уксусной кислоты додециламина. Проведен элементарный анализ препаратов (табл. 2), сняты ИК- и ЯМР-спектры (рис. 3, 4).

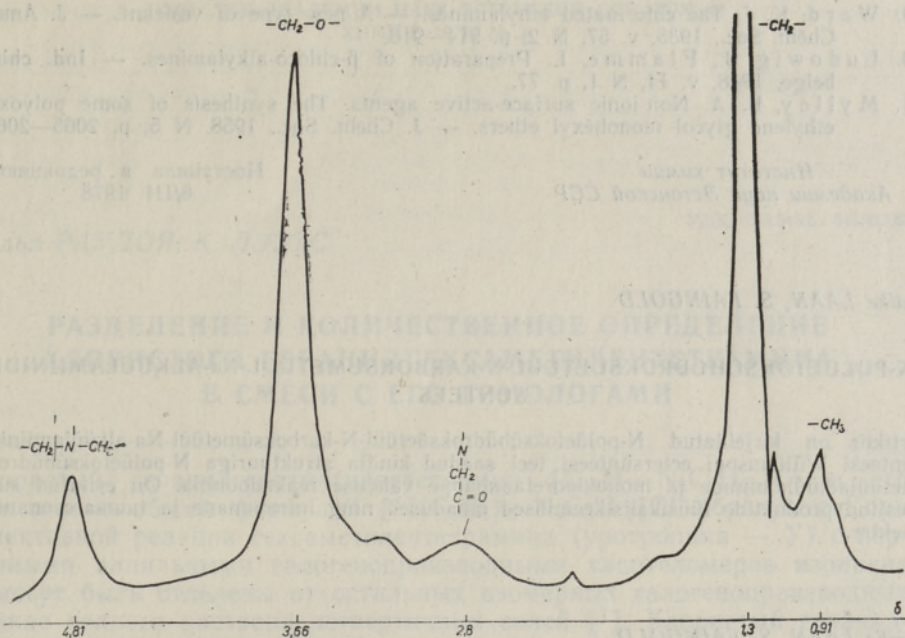


Рис. 4. ЯМР-спектр натриевой соли N-пентаэтиленгликолевого эфира N-уксусной кислоты додециламина.

Выводы

1. Разработан препаративный способ синтеза натриевых солей N-полиэтиленгликолевых эфиров N-карбоновых кислот алкиламинов путем последовательного присоединения к N-(2-хлорэтил)алкиламинам моноподнатриевой алкохолята полигликолевого эфира и затем натриевой соли хлоруксусной кислоты.
2. Осуществлен синтез натриевой соли N-пентаэтиленгликолевого эфира N-уксусной кислоты октил-, децил-, додецил-, тетрадецил- и гексадециламина. Физико-химические свойства, элементарный анализ, ИК- и ЯМР-спектры свидетельствуют о высокой чистоте полученных препаратов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Beneville, P. L., Sims, H. J. [Pat.] U. S. 2,786,869 (Mar. 26, 1957). — Chem. Abstrs, 1957, v. 51, N 12133i.
2. Sakakibara, S., Fujiwara, A., Komori, S. Reaction of higher fatty amines with ethylene oxide. — Chem. Abstrs, 1956, v. 52, N 14532f.
3. Соболев А. Ф., Лиманов В. Е., Воронцова Л. М., Скворцова Е. К. Амфолитные соединения на базе различных фракций аминов. — Тр. Всес. н.-и. ин-та дезинфекции и стерилизации, 1971, т. 21, № 1, с. 133—142.
4. Bergman, C. A., Hansen, E. C. [Pat.] U. S. 2,877,178 (Mar. 10, 1959). — Chem. Abstrs, 1959, v. 53, N 13618d.
5. Matsuda, Y., Nakahara, Y., Mizuto, M. [Pat.] Japan 824 ('62) (Dec. 11, 1958). — Chem. Abstrs, 1962, v. 57, N 15267b.
6. Keough, A. [Pat.] U. S. 2,961,451 (Feb. 11, 1957). — Chem. Abstrs, 1962, v. 56, N 14414a.
7. Marumo, H., Takai, M. [Pat.] Japan 26,521 ('67) (Cl. 25A15) (July 6, 1963). — Chem. Abstrs, 1968, v. 68, N 87883r.
8. Drake, N. L. Synthetic antimalarials. Some derivatives of 8-aminoquinoline. — J. Amer. Chem. Soc., 1949, v. 71, N 2, p. 457.

9. Ward, K. J. The chlorinated ethylamines. — A new type of vesicant. — J. Amer. Chem. Soc., 1935, v. 57, N 2, p. 914—916.
10. Ludwig, J., Flamme, L. Preparation of β -chloro-alkylamines. — Ind. chim. belge, 1948, v. 14, N 1, p. 77.
11. Mylley, B. A. Non-ionic surface-active agents. The synthesis of some polyoxyethylene glycol monohexyl ethers. — J. Chem. Soc., 1958, N 5, p. 2065—2066.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
6/III 1978

Vaike LAAN, S. FAINGOLD

N-POLÜETOKSÜHÜDROKSÜETUÜL-N-KARBOKSÜMETUÜL-Na-ALKÜÜLAMIINIDE SÜNTEES

Artiklis on kirjeldatud N-polüetoksühüdroksüetüül-N-karboksümetüül-Na-alküülamiinide sünteesi Williamsoni eetersünteesi teel saadud kindla struktuuriga N-polüetoksühüdroksüetüülalküülamiinide ja monoklooretaanhape vahelise reaktsioonina. On esitatud sünteesitud produktide füüsikalise-keemilised omadused ning infrapunane ja tuumaresonants-spekter.

Vaike LAAN, S. FAINGOLD

THE SYNTHESIS OF N-SODIUM CARBOXYMETHYL-N-POLYETHOXYHYDROXYETHYL ALKYLAMINES

The Williamson ether synthesis was applied to the preparation of N-polyoxyethyleneglycol mono-substituted alkylamines. The latter were converted to high-purity amphoteric surface-active agents by adding them to a dilute aqueous solution of sodium chloroacetate. The physical and chemical properties of synthesized substances were determined.