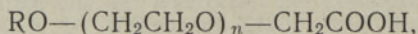


С. ФАЙНГОЛЬД, К. КАРОЛИН

## СИНТЕЗ НАТРИЕВЫХ СОЛЕЙ АЛКИЛПОЛИЭТОКСИЭТАНКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Соли жирных кислот в жесткой воде дают нерастворимые осадки, и это ограничивает их применение, несмотря на то, что они обладают и ценными свойствами [1]. При использовании этих солей для получения моющих средств присутствие триполифосфата натрия и карбоксиметилцеллюлозы не требуется. Мыла, полученные на их основе, не загрязняют сточные воды, так как хорошо биологически разлагаются. Следовательно, необходимо ввести в молекулу карбоновых кислот такие функциональные группы, которые улучшили бы растворимость кальциевых и магниевых солей, но сохранили бы положительные поверхностно-активные свойства их. Представляет интерес синтез таких кислот и их солей, которые в молекуле между гидрофобным углеводородным радикалом и карбоксильной группой имеют одну или несколько эфирных групп. Эти соединения с достаточной чистотой могут быть получены в результате присоединения к полигликолевым эфирам хлоруксусной кислоты.

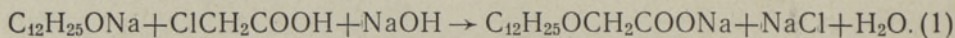
Целью настоящей работы было получение алкилполиэтоксиксусных кислот с общей формулой



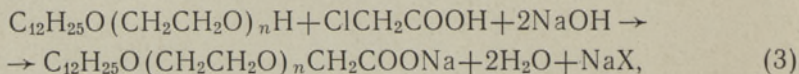
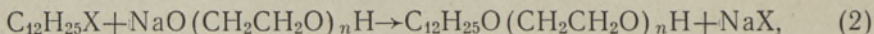
где R — углеводородная цепь с 12 атомами углерода, а  $n$  — количество присоединенных оксиэтильных групп (1—6).

### Экспериментальная часть

Наиболее простым примером синтеза полигликолевых эфиров служит реакция



Так как настоящая работа заключалась не только в получении додецилового эфира, но и ряда полигликолевых эфиров, то синтез проводился на основе следующих реакций:



где  $n = 1-6$ , X — Cl или Br.

**Синтез исходных веществ.** В качестве исходных веществ использовались ди- и триэтиленгликоль промышленного изготовления после их предварительной дистилляции в вакууме (3—4 мм рт. ст.) и тетра- и гексаэтиленгликоли, синтезированные лабораторным способом по Р. Фордису [2] из диэтиленгликоля и  $\beta, \beta'$ -дихлорэтилового эфира (хлорекса). Первичные додецилбромиды получены с бромистоводородной кислотой по методике Косты [3].

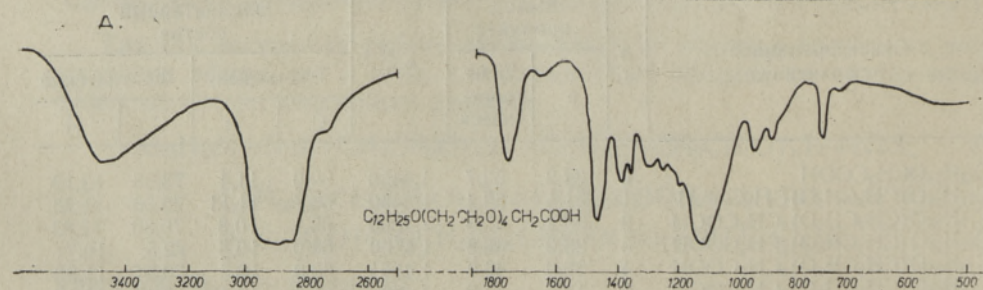
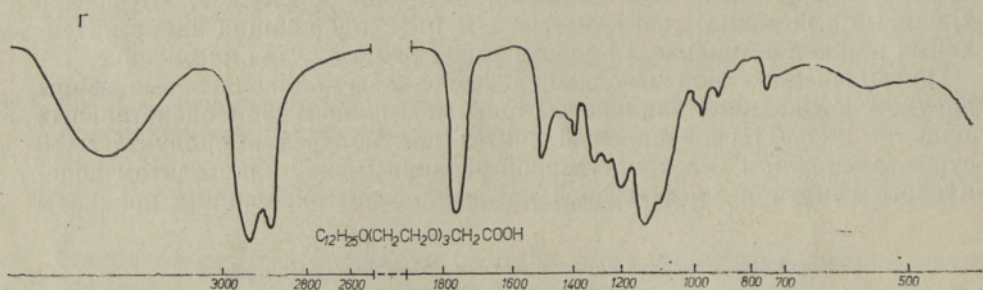
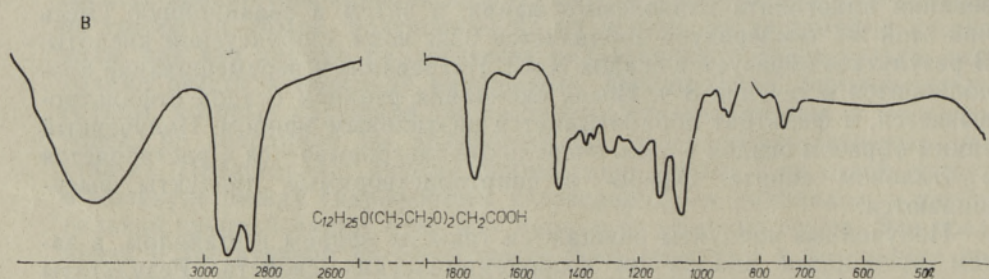
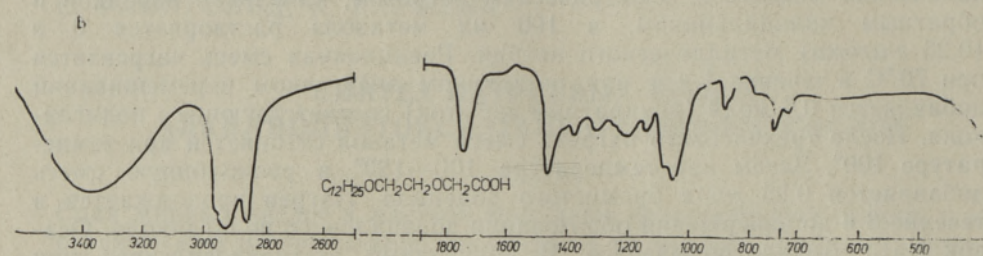
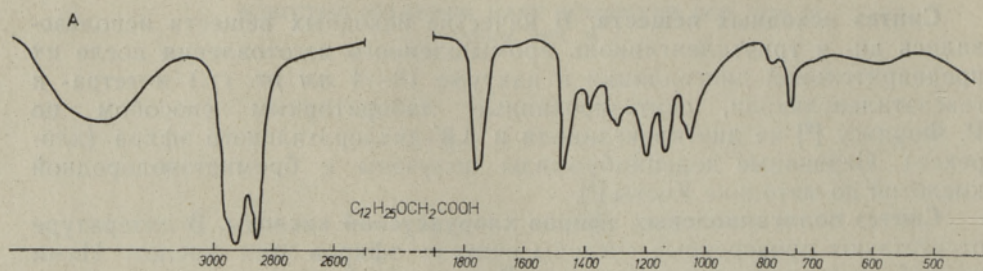
**Синтез полигликолевых эфиров хлоруксусной кислоты.** В литературе отсутствуют проверенные способы синтеза эфиров этих кислот. Нами разработана следующая методика. В трехгорлой колбе, снабженной механической мешалкой, электрическим нагревом, капельной воронкой и обратным холодильником, в 100 мл метанола растворяется 6 г (0,25 г-атома) металлического натрия. Реакционная смесь нагревается при 70°C в течение 1 ч и при постоянном энергичном перемешивании добавляется 0,5 моля (двукратный избыток) соответствующего полигликоля. После трехчасового нагрева смеси метанол отгоняется при температуре 100°. Затем при температуре 100—120° в реакционную смесь добавляется 0,25 моля бромистого додецила. Нагрев продолжается в течение 8 ч до завершения образования додецилового полигликоля. Осадок NaBr отфильтровывается. В полученный экстракт-фильтрат при температуре 100—125° добавляется 6 г металлического натрия до образования алкоголята гликолевого эфира, а затем в реакционную смесь при этой же температуре добавляется 0,25 моля хлоруксусной кислоты. В результате образуется осадок NaCl. Нагревание и перемешивание продолжают в течение 8 ч. После окончания реакции осадок отфильтровывается, и фильтрат обрабатывается диэтиловым эфиром. Полученный таким образом осадок в свою очередь отфильтровывается и растворяется в этиловом спирте. Эфиرو- и спирторастворимые продукты высушиваются.

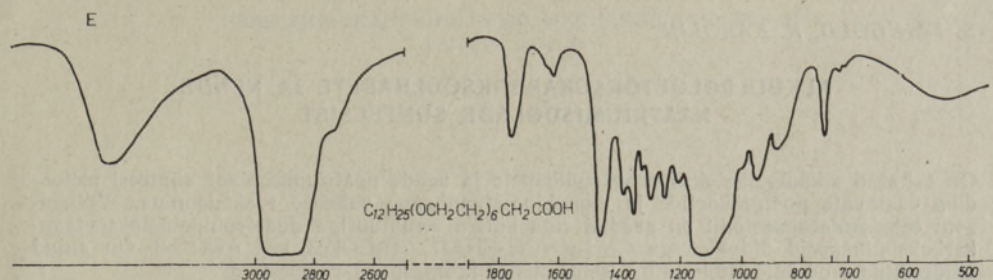
Полученные продукты очищаются трижды эфиром и этанолом, а затем проводится анализ их физико-химических свойств. Результаты физико-химических анализов эфирорастворимых продуктов, которые соответствовали расчетным данным, приведены в таблице, ИК-спектр их, снятый с помощью спектрометра UR-10 и содержащий набор интенсивных полос поглощения в области 1650—660  $\text{см}^{-1}$ , дан на рисунке.

По вышеизложенной методике синтезированы полигликолевые эфиры хлоруксусной кислоты заданного строения с количеством оксиэтильных групп  $n=1-6$ . Первоначальный синтез для получения продукта  $n=0$  осуществлен путем непосредственной реакции между алкогольатом додецилового спирта и хлоруксусной кислотой. Синтезированные продукты

Физико-химические характеристики полигликолевых эфиров хлоруксусной кислоты

Синтезированное соединение	n	Выход продукта		n <sup>20</sup> <sub>D</sub>	Элементарный состав			
		г	% от теорети- чески.		Расчетный		Фактический	
					С	Н	С	Н
C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> OCH <sub>2</sub> COOH	0	32,2	53,7	1,4450	69,0	11,4	73,98	13,13
C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O)CH <sub>2</sub> COOH	1	51,1	59,4	1,4460	66,7	11,11	70,06	11,80
C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH	2	38,4	47,5	1,4590	65,1	10,8	70,80	11,83
C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COOH	3	33,0	46,8	1,4560	64,0	10,6	62,5	10,71
C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> COOH	4	29,0	46,0	1,4561	63,0	10,5	70,84	11,89
C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> CH <sub>2</sub> COOH	6	11,5	45,8	1,4592	61,4	10,4	68,45	11,19





ИК-спектры синтезированных додецилоксиэтан-(А), додецилмоноэтоксидэтан-(Б), додецилдиэтоксидэтан-(В), додецилтриэтоксидэтан-(Г), додецилтетраэтоксидэтан-(Д) и додецилгексаэтоксидэтанкарбоновых кислот (Е).

(таблица) содержат карбоксильные группы, и поэтому они не ионогенны. Нейтрализация продуктов до натриевых солей осуществляется 10%-ным раствором NaOH.

Полученные вещества являются прозрачными гомогенными жидкостями от светло-желтого до светло-красного цвета и растворяются в воде, эфире, этаноле, бензоле и толуоле.

### Обсуждение результатов

Результаты физико-химического анализа продуктов показывают, что при использованной нами методике синтез алкилполиэтоксидэтанкарбоновых кислот заданного строения возможен с удовлетворительными выходами (50—60%) и с достаточной чистотой продуктов. Анализ ИК-спектров показывает, что интенсивность полос поглощения увеличивается в зависимости от длины полиэтиленгликолевой цепи и что во всех синтезированных продуктах при частотах поглощения  $1745\text{--}1750\text{ см}^{-1}$  имеются карбоновые кислоты. Однако, как известно, при синтезе полигликолевых эфиров по Вильямсону образуются примеси карбонильного, сложноэфирного и ненасыщенного характера [4]. Такие примеси присутствуют в синтезированных продуктах при частоте поглощения  $1620\text{--}1660\text{ см}^{-1}$ .

Полученные в результате элементарного анализа продуктов несколько повышенные содержания углерода и водорода по сравнению с расчетными данными объясняются высоким молекулярным весом синтезированных соединений. Это относится и к соединениям с более длинными полиэтиленгликолевыми цепями.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Файнгольд С. И. Синтетические моющие средства из нефтяного и сланцевого сырья. Л., 1964.
2. Fordyce, R., Lowell, E., Hibbert, H. Studies on reactions relating to carbohydrates and polysaccharides. LVI. The synthesis of the higher polyoxyethylene glycols. — J. Amer. Chem. Soc., 1939, v. 61, p. 1905.
3. Общий практикум по органической химии (ред. А. Н. Коста). М., 1965, с. 170.
4. Беллами И. Инфракрасные спектры сложных молекул. М., 1963.

Институт химии  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
7/VI 1976

*S. FAINGOLD, K. KAROLIN***ALKÜÜLPOLÜETOKSÜKARBOKSÜÜLHAPETE JA NENDE  
NAATRIUMISOOLADE SÜNTEESIST**

On esitatud alküülpolüetoksükarboksüülhapete ja nende naatriumisoolade sünteesi metoodika vastavate polüglükoolide ja monoklooretaanhappe vahelise reaktsioonina. Williamsoni eetersünteesimeetodil on saadud rida kindla struktuuriga dodetsüülpolüetoksüetaankarboksüülhappeid üldvalemiga  $C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_nCH_2COOH$ , kus  $n=1-6$ . On antud sünteesitud produktide füüsikaline iseloomustus ja infrapunased spektrid.

*S. FAINGOLD, K. KAROLIN***SYNTHESIS OF ALKYL POLYETHOXYACETIC ACIDS  
AND THEIR SODIUM SALTS**

In this paper the method of synthesis of alkylpolyethoxyacetic acids by the reaction with corresponding polyglycols and monochloroacetic acids is described. A series of defined dodecylpolyethoxyacetic acids have been prepared by the Williamson ether synthesis, according to the formula  $C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_nCH_2COOH$ , where  $n=1-6$ . The preparative technique, some physical constants and the infrared spectrum of the synthesized products are reported.