

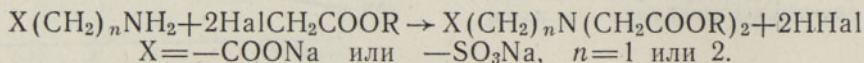
Х. КИИК, Реет ИООНСОН, С. ФАИНГОЛЬД

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА АЛКИЛ-N-(СУЛЬФОЭТИЛ)- И -N-(КАРБОКСИМЕТИЛ)-АМИНОАЦЕТАТОВ

3. Диацетаты

(Представил О. Эйзен)

Ранее установлено [1], что при реакции вторичного галоидацетата с эквимольным количеством амино- или аминосульфокислоты получают продукты, замещенные у азота одним сложноэфирным остатком. В настоящем сообщении приводятся исследования по получению этих же веществ, замещенных у азота двумя сложноэфирными остатками:



Из амино- и аминосульфокислот были использованы глицин и таурин. Саркозин и метилтаурин [1], возможные диацетаты которых представляют собой вещества бетаинного типа, не использовались.

Методика

Исходные вещества. Вторичные алкилхлор- и алкилбромацетаты с алкильными радикалами C_6-C_{10} и C_{12} были получены из соответствующих алкенов-1 и монобром- или монохлоруксусной кислоты [2]. Имеющиеся в продаже таурин и глицин были марки ч. Изомерный состав эфиров, %: 2-галоидацетат 60—75; 3-галоидацетат 25—30; 4-галоидацетат 5—15.

Проведение реакции и выделение продукта. В 70%-ном и 15%-ном водно-спиртовых растворах и в воде при температуре кипения перемешивали реагенты до практически полного исчезновения из реакционной смеси эфира, за которым следили газохроматографически или путем определения появляющегося хлор-иона. Для связывания освобождающегося галоидводорода применяли избыток натриевой соли тауринна или глицина. Использовали молярное соотношение эфир: амино- или аминосульфокислота 1:2 и 1:1,5. Продукт выделяли из реакционной смеси в виде внутренней соли [1] или, если в качестве растворителя использовались вода или 15%-ный спирт и эфиры с более длинным алкильным радикалом (C_8-C_{12}), — в виде натриевой соли. В последнем случае к реакционной смеси прибавляли спирт, и образующийся верхний слой, содержащий продукт, экстрагировали гексаном и высушивали.

Таблица 1

Данные анализа алкил-N-(сульфозтил)- и -N-(карбоксиметил)-аминодиацетатов

Вещество	C		H		N		Титрование по аминной группе, мг-экв. кислоты на 1 г вещества [1]	
	опред.	теорет.	опред.	теорет.	опред.	теорет.	опред.	теорет.
	$\text{NaO}_3\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COO-втор.}\text{C}_6\text{H}_{13})_2$	49,33	50,1	8,11	7,9	3,14	3,3	2,30
$\text{NaO}_3\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COO-втор.}\text{C}_7\text{H}_{15})_2$	49,31	52,30	8,35	8,3	3,56	3,1	2,09	2,18
$\text{NaO}_3\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COO-втор.}\text{C}_8\text{H}_{17})_2$	52,60	54,20	8,8	8,6	2,8	2,9	1,99	2,05
$\text{NaO}_3\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COO-втор.}\text{C}_9\text{H}_{19})_2$	54,5	55,9	9,1	8,9	2,66	2,7	1,86	1,94
$\text{NaO}_3\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COO-втор.}\text{C}_{10}\text{H}_{21})_2$	56,99	57,5	9,9	9,2	2,6	2,6	1,66	1,84
$\text{NaOOCCH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COO-втор.}\text{C}_6\text{H}_{13})_2$	55,28	54,9	8,59	8,14	3,72	3,56	2,21	2,54

Таблица 2

Реакция вторичных бромацетатов с таурином (эфир : таурин 1 : 1,5;
концентрация таурина 1,0 г-экв./л)

№	BrCH_2COOR	Растворитель	Продолжи- тельность реакции, ч	Продукт
1	R = втор. C_8H_{17}	вода	3,5	диацетат *
2	R = втор. C_8H_{17}	15%-ный этанол	3,0	диацетат *
3	R = втор. C_8H_{17}	70%-ный этанол	3,0	60% моно-, 40% диацетата
4	R = втор. $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	вода	11,5	диацетат *
5	R = втор. $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	15%-ный этанол	7,5	диацетат *
6	R = втор. $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	70%-ный этанол	7,0	50% моно-, 50% диацетата

Таблица 3

Реакция вторичных бромацетатов с таурином (эфир : таурин 1 : 2)

№	BrCH_2COOR	Концент- рация таурина, г-экв./л	Растворитель	Продол- житель- ность реакции, ч	Продукт
1	R = втор. C_8H_{17}	0,1	15%-ный этанол	8,0	74% моно-, 26% диацетата
2	R = втор. C_8H_{17}	1,0	15%-ный этанол	2,5	56% моно-, 44% диацетата
3	R = втор. C_8H_{17}	1,0	вода	4,0	диацетат *
4	R = втор. $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	0,1	15%-ный этанол	19,0	диацетат *
5	R = втор. $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	1,0	15%-ный этанол	4,5	диацетат *
6	R = втор. $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	1,0	вода	8,0	диацетат *

* С содержанием 5—10% продукта в виде внутренней соли, главным образом моно-продукта.

Определение соотношения моно- и диацетата. Продукт в виде натриевой соли растворяли в хлороформе и титровали потенциметрически 0,05 н. раствором *n*-толуолсульфоокислоты. Благодаря различным основностям моно- и диацетата на соответствующих кривых наблюдались два скачка, которые соответствовали их количеству.

Очистка продуктов и определение устойчивости к гидролизу проведены по методике [1]. Данные анализа очищенных продуктов приведены в табл. 1.

Обсуждение результатов

Как видно из данных табл. 2 и 3, при образовании диацетатов играет роль соотношение реагентов. Однако большее значение имеет растворитель. Так, при молярном соотношении эфир : таурин 1 : 1,5 (табл. 2) в водной среде и в слабом спирте образуются диацетаты, а в 70%-ном спирте — смесь моно- и диацетата (часть освобождающегося HNaI в последнем случае связывается продуктом). При соотношении эфир : таурин 1 : 2 в 70%-ном спирте [1] образуются моноаце-

Таблица 4

Реакция вторичных галоацетатов с таурином (водный раствор;
эфир : таурин 1 : 1,5; 98—99 °С)

№	Эфир	Продолжи- тельность реакции, ч	Выход про- дукта замещения, мол. %	Выход вто- ричного спирта, мол. %
1	BrCH ₂ COO-втор.С ₈ H ₁₇	4	93	4
2	ClCH ₂ COO-втор.С ₈ H ₁₇	65	75	12
3	ClCH ₂ COO-втор.С ₈ H ₁₇ *	13	87	5

* К реакционной смеси добавлено в качестве эмульгатора 5% додецилбензолсульфоната от количества эфира.

Таблица 5

Реакция amino- и аминосульфокислоты с вторичным гексилбромацетатом
(водный раствор; эфир : глицин или таурин 1 : 1,5; 98—99 °С)

	Продол- житель- ность реакции, ч	Выход продукта замеще- ния, мол. %	Выход вторич- ного спирта, мол. %
H ₂ NCH ₂ COONa	2	20	9*
H ₂ NCH ₂ SO ₃ Na	3	94	4

* Из экстракта кроме вторичного спирта выделено ~40 мол. % вещества, по-видимому с формулой C₆H₁₃OOCCH₂N(CH₂COOC₆H₁₃)CH₂COOCH₂COOC₆H₁₃ (опред.; теорет. — С 62,51; 62,00; Н 9,67; 9,40; N 2,97; 2,80; М 473; 501 эфирное число 8,14; 8,45).

таты, а в водной среде — диацетаты. В этом случае часть NaO₃SC₂H₄NH₂ не вступает в реакцию. В слабом спирте при этом соотношении (табл. 3, № 1, 2 и 4, 5) образование моно- или диацетатов кроме того зависит от длины алкильного радикала. Все это, по-видимому, обусловлено гетерогенностью реакционной смеси и различной степенью сольватации участвующих в реакциях соединений.

Численные данные образования диацетатов (среда водная) и зависимость его от характера эфиров приведены в табл. 4. При использовании бромацетатов, как и в случае моноацетатов [1], наблюдаются лучшие выходы продукта и меньшая степень аминолиза сложноэфирной связи (образование вторичного спирта). С применением хлор-ацетатов реакция значительно более длительна и выход продукта меньше (табл. 4, № 2). Хорошие результаты дает применение эмульгатора для гомогенизации реакционной смеси (№ 3).

Зависимость выхода продукта от характера amino- или аминосульфокислоты приведена в табл. 5. Как видно из этих данных, выход в случае глицина из-за протекания еще одной побочной реакции крайне низкий. Предполагаемый эфир с четырьмя сложноэфирными связями (характеристика которого приведена в примечании табл. 5), по-видимому образуется следующим путем (см. также [3]):

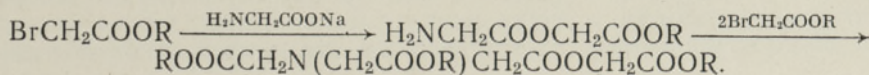


Таблица 6

Время гидролиза половины вещества диалкил-N-(2-сульфоэтил)- и -N-(карбоксиметил)-аминодиацетатов (50%-ный этанол; концентрация 0,02 моль/л)

№	Вещество	Время гидролиза, ч	
		при t=30 °C и NaOH	при t=100 °C и без NaOH
1	NaO ₃ S(CH ₂) ₂ N(CH ₂ COO-втор.С ₉ H ₁₉) ₂	5,5	>150
2	NaO ₃ S(CH ₂) ₂ NHCH ₂ COO-втор.С ₁₂ H ₂₅	2,5	24
3	NaOOCCH ₂ N(CH ₂ COO-втор.С ₇ H ₁₅) ₂	6,0	
4	NaOOCCH ₂ NHCH ₂ COO-втор.С ₁₂ H ₂₅	3,0	6,0

В табл. 6 приведены данные устойчивости диацетатов к гидролизу. В щелочи скорость их гидролиза в два, а в воде — в несколько раз медленнее чем у моноацетатов (№ 2 и 4). Это обусловлено главным образом тем, что азот в диацетатах благодаря близости двух электронно-притягивающих карбоксильных групп имеет меньшую основность, так же, как и их растворы.

Выводы

1. Изучены возможности получения из эфиров галоидуксусных кислот, глицина и таурина, замещенных двумя сложнэфирными остатками продуктов: диалкил-N-(2-сульфоэтил)- и -N-(карбоксиметил)-аминодиацетатов.
2. Для образования диацетатов более всего подходит водная среда. При применении таурина выход диацетатов может быть 90% и выше; глицин же дает только около 20% выхода из-за побочных реакций.
3. Найдено, что диалкил-N-сульфоэтил- и -N-карбоксиметил-аминодиацетаты более устойчивы к гидролизу, чем соответствующие моноацетаты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Иоонсон Р., Киик Х. Синтез и свойства алкил-N-(сульфоэтил)- и -N-(карбоксиметил)-аминоацетатов. 2. Моноацетаты. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1979, т. 28, № 3, с. 161—166.
2. Файнгольд С. И., Киик Х. Э. ПАВ типа вторичных сульфоацетатов и сульфотиламиноацетатов. — Масложир. пром-сть, 1975, № 4, с. 30—31.
3. Киик Х. Получение эфиров гликолевой кислоты и их сульфатированных производных. — Изв. АН ЭССР. Хим., Геол., 1970, т. 19, № 1, с. 42—45.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
15/X 1980

H. KIIK, Reet JOONSON, S. FAINGOLD

ALKÜÜL-N-(SULFOETÜÜL)- JA ALKÜÜL-N-(KARBOKSÜMETÜÜL)- AMINOATSETAATIDE SÜNTEES JA OMADUSED

3. Diatsetaadid

Artiklis on esitatud halogenoetaanhapete estrite (alküülradikaal sekundaarne C₆, C₇, C₈, C₉, C₁₀) ning glütsiini ja tauriini vahelise reaktsiooni tulemused. Eesmärk oli saada diatsetaate. Sobiv keskkond diatsetaatide moodustumiseks on vesi; saagised tauriini puhul on head (kuni 90% ja rohkem), glütsiini puhul aga kõrvalreaktsioonide tõttu väikesed (20%). Diatsetaadid on hüdrolüütiliselt stabiilsemad kui monoatsetaadid.

H. KIIK, Reet JOONSON, S. FAINGOLD

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF N-(SULPHOETHYL)- AND -N-(CARBOXYMETHYL)-AMINOACETATES

3. Diacetates

The reaction of esters of halogenoacetic acids (alkyl chain secondary C₆, C₇, C₈, C₉, C₁₀) with taurine and glycine to obtain substances (diacetates) substituted at the nitrogen atom by two ester residues was investigated. It was found that the appropriate medium for diacetates to be formed is water, which enables to get products practically not consisting of monoacetates at the molar ratio of taurine:ester 3:2. With taurine the yields of diacetates were good (up to 90% and more), but glycine gave low yields due to side reactions (20%). The hydrolytical stability of diacetates has been found to be higher than that of monoacetates.