

Татьяна ЛЕСМЕНТ, С. ФАЙНГОЛЬД, А. РЕШЕТИЛОВ

СИНТЕЗ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ТИПА НАТРИЕВОЙ СОЛИ

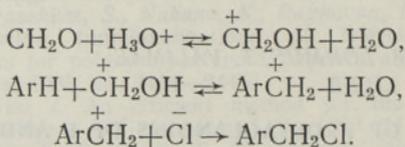
N,N-бис(АЛКИЛБЕНЗИЛ)АМИНОЭТОКСИПРОПИЛГИДРОКСИ ЭТОКСИСУЛЬФОКИСЛОТЫ

1. СИНТЕЗ АЛКИЛБЕНЗИЛАМИНОЭТАНОЛОВ

(Представил О. Куррет)

Широкое применение поверхностно-активных веществ в самых различных областях науки и техники побуждает все чаще оценивать эти вещества по гидрофильно-липофильному балансу. С этой точки зрения представляет интерес сравнение веществ с различным строением гидрофобной части. В данном сообщении приводятся данные по синтезу алкилбензиламиноэтанолов, в дальнейшем используемых для получения поверхностно-активных веществ. Синтезу алкилбензолов посвящены многочисленные работы (см., напр., [1-5]). Наши последние исследования в этой области были направлены на увеличение выхода 2-изомера при алкилировании бензола олефинами в присутствии хлористого алюминия [6], где синтезированы и использованы алкилбензолы с длиной алкильной цепи от 0 до 14 атомов углерода.

Хлорметилирование алкилбензолов. Известно, что конденсацией с формальдегидом в присутствии хлористого водорода в ароматическом соединении можно заменить один или несколько атомов водорода на хлорметильную группу $-\text{CH}_2\text{Cl}$ [7]. Хлорметилирование полиалкилированных бензолов обычно удается осуществить без катализатора, для этого достаточно обработать углеводород смесью формальдегида и концентрированной соляной кислоты. При действии хлористого водорода на различные ароматические углеводороды в присутствии триоксиметилена или формалина и порошкообразного ZnCl_2 оказалось возможным получить с хорошим выходом их хлорметильные производные. Реакция, вероятно, протекает по следующей схеме:



Следует отметить, что полученные таким образом продукты не содержат хлора в ароматическом ядре.

В качестве конденсирующих средств могут быть использованы также AlCl_3 , SnCl_4 и FeCl_3 . Имеются указания, что можно работать лишь в присутствии избытка соляной кислоты. Алкилбензолы с боковой цепью, содержащей 7 и более атомов углерода, предложено хлормети-

лизовать в среде CH_3OH , а также ClSO_3H или CH_3COOH . При хлорметилировании моноалкильных производных хлорметильная группа вступает главным образом в *пара*-положение и в незначительной степени в *орто*-положение к алкильной группе.

При проведении реакции хлорметилирования нельзя допускать повышения температуры выше $70\text{--}80^\circ\text{C}$, поскольку присутствие катализатора вызывает образование значительного количества смолистых веществ. Это связано, по-видимому, с частичной полимеризацией ароматики с формалином.

Синтез хлористых алкилбензолов проводили следующим образом (табл. 1): алкилбензол смешивали с параформом и хлористым цинком или с водным раствором HCl . Реакционную смесь подогрели на водяной бане до $70\text{--}80^\circ$ и при интенсивном перемешивании пропускали газообразный хлористый водород. Время реакции от 5 до 8 ч. После окончания реакции реакцию массу отделяли от нижнего слоя, промывали водой, нейтрализовали содой, сушили над хлористым кальцием и разгоняли в вакууме. Фракции, близкие по температуре кипения и показателю преломления, объединяли. Целевой продукт анализировали на наличие связанного хлора, по количеству которого определяли чистоту полученного продукта.

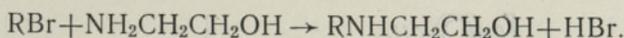
Таблица 1

Получение хлористых алкилбензолов

Алкилбензол (АБ)	Соотношение реагентов	Время реакции, ч	Выход Cl- метиль- ного производного на взятый параформ	Температура кипения целевого продукта, $^\circ\text{C}/\text{мм рт. ст.}$
	АБ:параформ: ZnCl_2 :водный раствор HCl			
Бензол	3 : 1,5 : 0,2 : 0	8	38,7	77—85/17
Толуол	1,1 : 1 : 0,25 : 0	7,5	8,7	70—86/10
Изопропилбензол	3,5 : 1,5 : 0,25 : 0	8	10	105—108/9
Изопропилбензол	2 : 2,6 : 0,3 : 1	7	44	86—87/3
Бутилбензол	3 : 1,5 : 0,25 : 0	6,5	20	120—131/10
Изобутилбензол	0,5 : 1 : — : 5	5	12	81—89/2
Гексилбензол	0,5 : 1 : — : 5	7	1	110—130/2
Гептилбензол	0,5 : 1 : 0,25 : 0	4,5	9,3	120—138/4
Октилбензол	0,5 : 1 : 0,25 : 0	7,5	22,4	145—160/4

Хлористые алкилбензилы являются сильными лакриматорами, что затрудняет работу с ними.

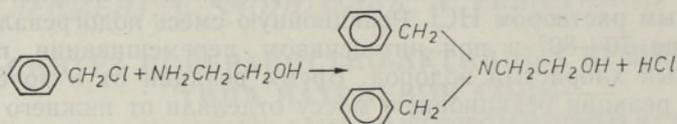
Получение алкилбензиламиноэтанола. В [8, 9] описан сравнительно простой способ синтеза алкиламиноспиртов на основе галоидалканов и моноэтаноламина:



По такому же механизму протекает реакция с галоидным алкилбензолом, но в этом случае происходит образование ди(галоидбензил)-аминоэтанола.

В [9] дана методика получения дибензиламиноэтанола: 1 моль хлористого бензила, 0,5 моля моноэтаноламина и 100 мл бензола кипятят на водяной бане с обратным холодильником 12 ч. Затем добавляют 50 мл 0,1 М раствора Na_2CO_3 и отгоняют воду вместе с бензолом (с насадкой Дина—Старка). Еще раз повторяют ту же операцию с 0,5 молями Na_2CO_3 . После отгонки растворителей ректификацией получается 23 г непрореагировавшего бензилхлорида и 73 г дибензиламиноспирта. Монобензиламиноэтанола не получается. Чистый дибензиламиноэтанол перекристаллизовывается из метилового спирта.

По реакции



выделяется HCl , которую надо нейтрализовать. Децинормальный раствор соды в этом случае содержит много воды [9].

Мы в своей работе испробовали для нейтрализации различные щелочные растворы и в конце концов остановились на следующей методике: в реакционную колбу добавляли насыщенный раствор Na_2CO_3 (46 г на 100 мл воды), отгоняли воду с насадкой Дина—Старка и добавляли раствор соды до тех пор, пока рН реакционной смеси не устанавливалась равной 7. Количество отгоняемой воды соответствовало загруженному количеству раствора и воды, образовавшейся в ходе реакции нейтрализации. От реакционной массы отфильтровывали осадок, отгоняли растворитель, а оставшееся подвергали вакуумной дистилляции.

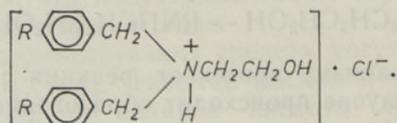
Имеются данные о получении N,N -бис(додецилбензил)этанолamina [10]. Наши исследования ограничились синтезом N,N -бис(алкилбензил)аминоэтанола с длиной алкильной цепи от 0 до 4 атомов углерода (табл. 2).

Таблица 2

Синтез N,N -бис(алкилбензил)аминоэтанолов

N,N -бис(алкилбензил)аминоэтанол	Молекулярная масса	Содержание, %						Выход от теоретического, %	Температура кипения, °С/мм рт. ст.
		N		C		H			
		Теория	Найдено	Теория	Найдено	Теория	Найдено		
... (бензил) ...	241	5,81	5,68	79,7	79,5	7,88	7,95	78,5	178—185/3
... (метилбензил) ...	269	5,2	5,11	80,3	80,39	8,5	8,7	92,8	243—245/12
... (этилбензил) ...	297	4,71	4,77	80,8	82,3	9,09	9,19	69,5	
... (изопропилбензил) ...	325	4,30	4,28	81,2	81,54	9,54	9,61	88,7	210—230/4
... (бутилбензил) ...	353	3,96	3,57	81,58	81,9	9,91	9,93	88,9	231—235/3

Если не проводить нейтрализацию полностью, то после отгонки растворителей и не вступивших в реакцию реагентов можно получить гидрохлорид N,N -бис(алкилбензил)аминоэтанола



Данные элементного анализа синтезированных гидрохлоридов
N,N-бис(алкилбензил)аминоэтанола

Гидрохлорид N,N-бис(алкилбензил)- аминоэтанола	Содержание, %					
	N		C		H	
	Найдено	Теория	Найдено	Теория	Найдено	Теория
... (бензил)...	5,01	5,03	69,37	69,56	7,21	6,85
... (метилбензил)...	4,58	4,35	70,7	70,1	7,8	7,8
... (этилбензил)...	4,19	4,02	71,9	69,8	8,39	8,01
... (изопропилбензил)...	3,87	3,46	73,4	72,8	8,85	8,43
... (бутилбензил)...	3,6	3,3	73,9	73,1	9,24	9,11

Эти вещества, представляющие собой катионактивные поверхностно-активные вещества (табл. 3), прекрасно растворяются в воде и перекристаллизацией из различных органических растворителей выделяют в виде белого кристаллического порошка.

Выводы

1. Представлен способ синтеза алкилбензиламиноэтанола.
2. Подробно описана методика хлорметилирования алкилбензолов с различной длиной алкильной цепи.
3. Алкилбензиламиноэтанола могут быть выделены в кристаллическом виде в форме гидрохлоридов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Olson, A. C. Alkylation of aromatics with 1-alkens. — *Ind. Eng. Chem.*, 1960, 52, N 10, 833—836.
2. Файнгольд С. И., Вооре Х. Алкилирование ароматических углеводородов высшими алкенами. — *Ж. прикл. хим.*, 1963, 36, № 11, 2527—2533.
3. Файнгольд С. И. Синтетические моющие средства из нефтяного и сланцевого сырья. Л., 1964, 129—164.
4. Файнгольд С., Корв М., Теодумяз В. О некоторых закономерностях алкилирования бензола 1-ноненом. — *Изв. АН ЭССР. Хим. Геол.*, 1967, 16, № 3, 217—222.
5. Файнгольд С. И., Лесмент Т. Н., Степанова Г. Г. Алкилирование бензола октенами. — В кн.: Синтез и применение новых поверхностно-активных веществ. Таллин, 1973, 15—22.
6. Решетилов А., Лесмент Т., Файнгольд С. К вопросу изомерного состава фенолалканов, получающихся алкилированием бензола нормальными алкенами. — *Изв. АН ЭССР. Хим.*, 1981, 30, № 2, 118—122.
7. Ворожцов Н. Н. Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей. М., 1955, 690—691.
8. Reasenber, J. R., Goldberg, S. D. Esters of β -alkylaminoethanols. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1945, 67, 935—940.
9. Rumpf, P., Kwass, M. R. La préparation des monoalcoyl- et des dialcoylaminoethanols. — *Mem. Soc. Roy. Sci., Liège*, 1946, 10, 5. ser., 347—349.
10. Stayner, Ric. D., Stayner, Pob. D. Surface-active agents and oil composition containing them. — *U. S. 2.697.656*, Dec. 21, 1954; *C. A.* 1955, 49, 6632.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
30/1 1985

N,N-bis (ALKÜÜLBENSÜÜL)AMINOETOKSÜPROPÜÜLHÜDROKSÜETOKSÜ-SULFOHAPPE NAATRIUMISOOOLA TŪUPI PINDAKTIIVSETE AINETE SÜNTEES

1. Alküülbensüülaminoetanoolide süntees

Artiklis on toodud alküülbensüülhalogeniidide sünteesi ja eraldamise meetodid ning uuritud alküülbensüülhalogeniidide reaktsiooni monoetanoolamiiniga. On saadud N,N-bis(alküülbensüül)aminoetanoolide vesinikkloriidid.

Tatyana LESMENT, S. FAINGOLD, A. RESHETILOV

SYNTHESIS OF SURFACTANTS. SODIUM SALTS OF N,N-bis(ALKYL-BENZYL)AMINOETHOXYPROPYLHYDROXYETHOXY SULFOACIDS

1. Synthesis of alkyl benzylaminoethanols

Synthesis and purification of haloid alkylbenzyles were studied. The reaction of haloid alkylbenzyl (alkyl chain from 0 to 4 carbons) with monoethanolamine was investigated. N,N-bis(alkylbenzyl)aminoethanol hydrochlorides were obtained.