

С. ФАЙНГОЛЬД, Рутт ТОМСОН

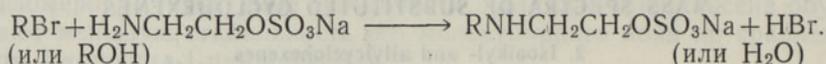
СИНТЕЗ АЛКИЛАМИНОЭТИЛСУЛЬФАТОВ

В последние годы большое значение приобретает разработка новых поверхностно-активных веществ (ПАВ), обладающих повышенной моющей способностью без добавления к ним триполифосфата натрия, который вызывает обильный рост вредных сине-зеленых водорослей. В связи с этим представляет интерес изучение ПАВ, имеющих аминогруппу.

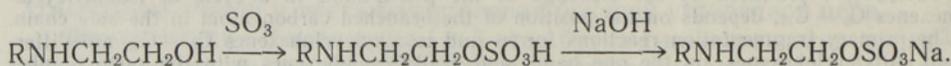
В некоторых работах имеются сведения о том, что алкиламиноэтилсульфонаты ($\text{RNHCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$) обладают удовлетворительными поверхностно-активными свойствами и моющей способностью [1]. Отсутствуют данные о растворимости и моющей способности индивидуальных соединений этого типа, и не выявлена зависимость поверхностно-активных свойств растворов от структуры алкиламиноэтилсульфонатов. Данные о синтезе и свойствах алкиламиноэтилсульфатов и их натриевых солей отсутствуют вообще.

Целью настоящей работы являлось обсуждение экспериментальных данных, полученных по синтезу алкиламиносульфатов, и изучение свойств индивидуальных препаратов.

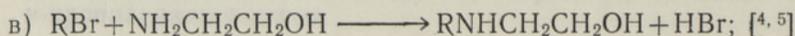
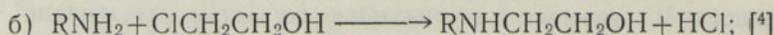
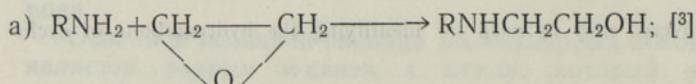
Алкиламиносульфаты можно получить сульфаталкилированием:

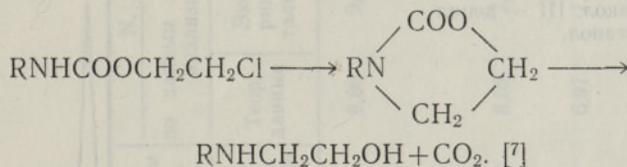
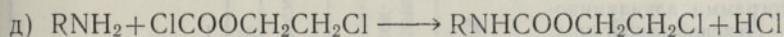
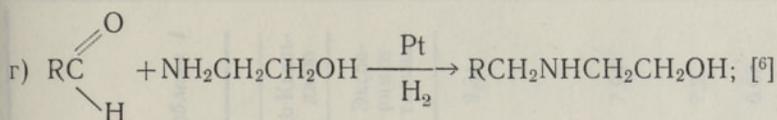


На практике эта реакция используется сравнительно редко [2]. В препаративных условиях более удобно получать алкиламиносульфаты путем сульфатирования соответствующих аминоспиртов:



В литературе описаны некоторые способы синтеза нормальных алкиламиноспиртов. Наиболее важными из них являются:

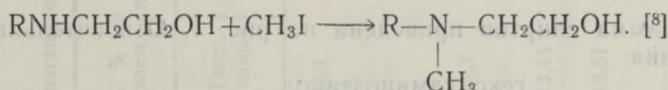




Сравнительно простым способом, обеспечивающим достаточную чистоту получаемых продуктов, является синтез нормальных алкиламиноспиртов на основе галоидалканов и моноэтаноламина. Параллельно с алкиламиноэтилсульфатами были синтезированы алкилметиламиноэтилсульфаты ($\text{R}-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{Na}$) для определения влияния активного



водорода в молекуле поверхностно-активных веществ, содержащих аминогруппу. Этот синтез проводился по схеме:



Аминоспирты сульфатировались комплексом сульфотриоксида и диоксана [9], что обеспечивало селективность этой реакции по гидроксильной группе без сульфоаминирования.

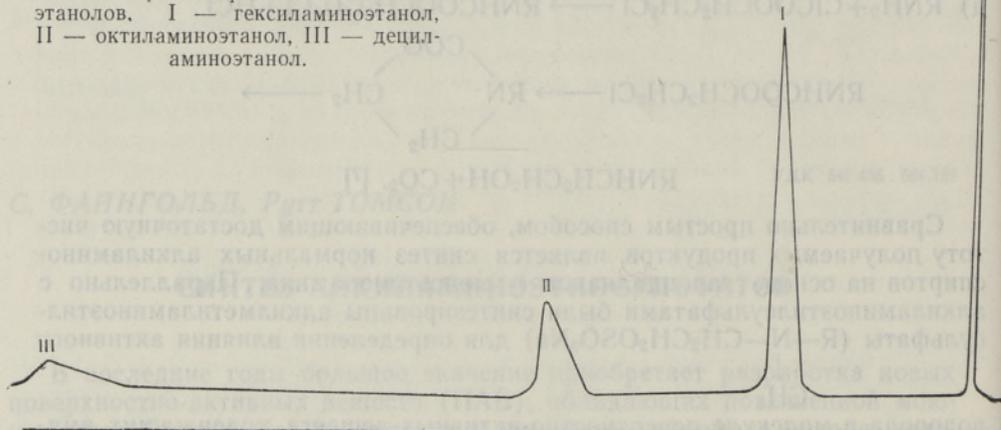
Для характеристики синтезированных соединений использовались методы спектрального анализа и газожидкостной хроматографии. Определялись элементарный состав и содержание аминных и гидроксильных групп [10].

Экспериментальная часть

Синтез алкиламиноэтанола (в качестве примера приводится методика синтеза *n*-дециламиноэтанола). В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, помещали 165 г (2,7 моля) свежедистиллированного моноэтаноламина и 133 г (0,6 моля) бромистого децила. Растворителем использовали этанол (450 мл). Продолжительность реакции 20 ч, температура 80 °С. После окончания реакции спирт отгоняли и остаток выливали в посуду, где находился раствор едкого натра (0,6 моля NaOH, растворенного в 620 мл воды). Смесь помещали в делительную воронку и отделяли масляный слой. Водяной слой дважды экстрагировали эфиром. Эфирные экстракты и масляный слой объединяли и пять раз промывали водой (каждый раз по 75 мл воды). Экстракты высушивали над твердой щелочью. После отгонки эфира продукт подвергали вакуумной дистилляции. При синтезе аминоспиртов с более короткой алкильной цепью продолжительность реакции уменьшалась, так при синтезе гексиламиноэтанола реакция продолжалась 8 ч.

Чистоту полученных алкиламиноэтанола проверяли на хроматографе УХ-2. Твердым носителем служил хромосорб W (размер зерен 0,16—0,18 мм), неподвижной фазой — полиэтиленгликоль (молекулярный вес 15 000) 15% на твердый носитель. Использовалась медная колонка длиной 3 м и диаметром 6 мм. Температура колонки 182°, чувствительность 5.

Рис. 1. Хроматограмма алкиламиноэтанолов. I — гексиламиноэтанол, II — октиламиноэтанол, III — дециламиноэтанол.



Хроматограмма спиртов приведена на рис. 1. Относительные времена удерживания:

гексиламиноэтанол	1
октиламиноэтанол	2,19
дециламиноэтанол	4,69

Полученные соединения охарактеризованы ИК-спектрами, снятыми на UR-10 (см. рис. 2). Они содержат набор интенсивных полос поглощения в области $1000\text{--}1220$, $1380\text{--}1500$ и $2800\text{--}3000\text{ см}^{-1}$, т. е. характеризуют первичные алкиламиноспирты. В области 2790 см^{-1} полоса поглощения появляется в соединениях, содержащих N—CH_3 -группу. По этому признаку можно определить отсутствие активного водорода при азоте.

Физико-химические свойства синтезированных алкиламиноэтанолов приведены в табл. 1.

Синтез алкилметиламиноэтанолов (на примере синтеза децилметиламиноэтанолола). В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником и термометром, помещали $146,3\text{ г}$ ($0,73\text{ моля}$) дециламиноэтанола и добавляли 157 г ($1,1\text{ моля}$) охлажденного иодистого метила. Реакция велась в течение 18 ч при температуре $50\text{--}60^\circ$ (при синтезе додецилметиламиноэтанолола температура была $70\text{--}80^\circ$). Затем к реакционной смеси прибавляли $29,2\text{ г}$ ($0,73\text{ моля}$) едкого натра, растворенного в 70 мл воды. Спирты экстрагировали эфиром и вытяжку высушивали над твердым едким натром. После отгонки эфира аминосспирты выделяли вакуумной дистилляцией. Физико-химические свойства продуктов приведены в табл. 2.

Сульфатирование аминосспиртов. Во избежание сульфирования по водороду аминной группы сульфатирование проводилось комплексом диоксиана с сульфотриоксидом при 25° . После перемешивания в течение двух часов полученный продукт обрабатывали водой. Сульфозфир нейтрализовали 15% -ной щелочью до $\text{pH } 7$ и активное вещество выделяли обычным способом, однако для получения более чистого продукта необходима была дополнительная обработка абсолютным ацетоном. При нейтрализации до $\text{pH } 7$ получают внутренние соли, которые при избытке

Таблица 2

Показатели алкилметиламиноэтанолов

Вещество	Т. кип., °С		n_D^{20}		d_4^{20}		Н, % по данным элем. анализа		С, % по данным элем. анализа		N, %		
	Из литературы	Экспериментальные	Из литературы	Экспериментальные	Из литературы	Экспериментальные	Теор. данные	Экспериментальные	Теор. данные	Экспериментальные	по данным элем. анализа		по Кьельдало
											Теор. данные	Экспериментальные	
Гексилметиламиноэтанол	—	77—81 (2 мм)	—	1,4481	—	0,8692	13,2	13,27	68	69,7	8,82	8,8	8,44
Октилметиламиноэтанол	142—143 (28 мм) [8]	105 (4 мм)	1,4469	1,4488	0,8656	0,8712	13,35	13,2	70,7	71	7,5	7,21	7,09
Децилметиламиноэтанол	—	120—125 (1 мм)	—	1,4541	—	0,8722	13,49	13,57	72,6	72,2	6,51	6,47	—
Додецилметиламиноэтанол	—	168 (3 мм)	—	—	—	—	13,6	14,08	74,1	74,25	5,76	5,79	—

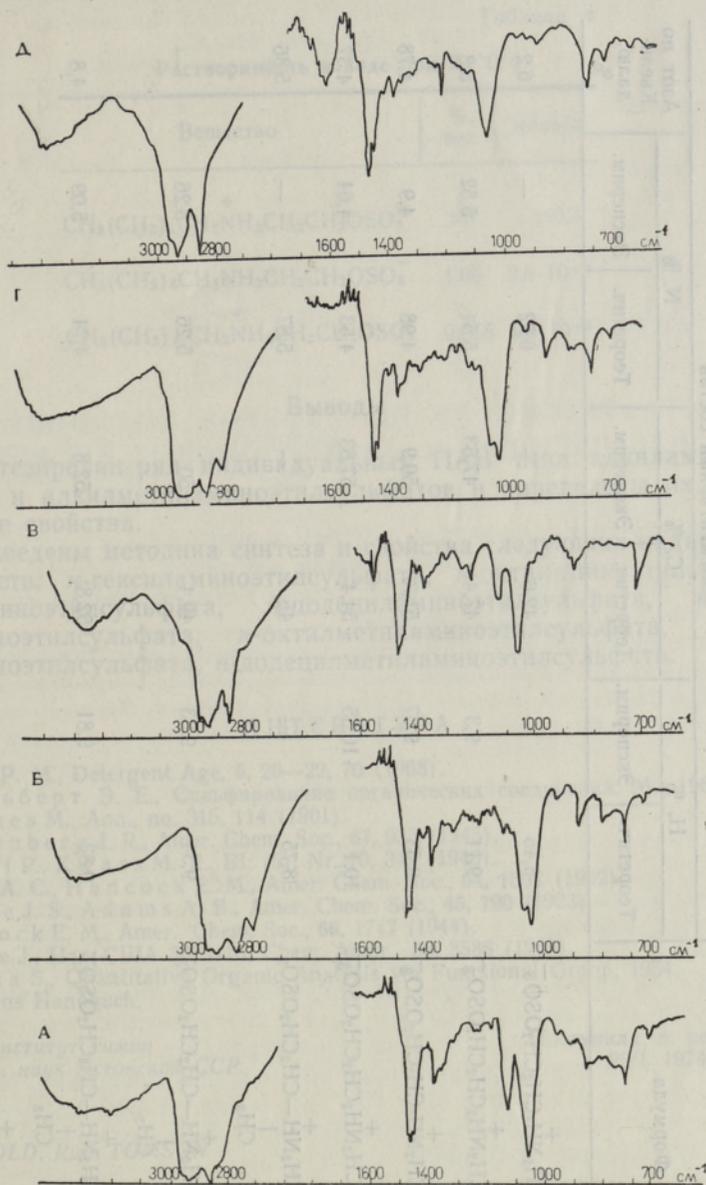


Рис. 2. ИК-спектры алкиламиноэтанолов: А — октиламиноэтанол, Б — октилметиламиноэтанол, В — дециламиноэтанол, Г — децилметиламиноэтанол, Д — додециламиноэтанол.

щелочи ведут себя как анионоактивные вещества. Перечень синтезированных веществ и их элементарный состав приведены в табл. 3, результаты растворимости — в табл. 4.

Приведенные в табл. 3 синтезированные внутренние соли алкиламиноэтилсульфатов и алкилметиламиноэтилсульфатов после добавления эквивалентного количества щелочи можно перевести в натриевые соли с явно выраженными свойствами анионоактивных ПАВ.

ИК-спектры синтезированных веществ содержат набор интенсивных полос поглощения, характеризующих аминную и сульфозфирную функциональные группы.

Таблица 3

Характеристика синтезированных внутренних солей алкиламиноэтилсульфатов

Вещество	Формула	Элементарный состав							
		Н, %		С, %		N, %		Азот по Кьельдалю, %	
		Теоретич.	Эксперим.	Теоретич.	Эксперим.	Теоретич.	Эксперим.		
<i>n</i> -Гексиламиноэтилсульфат	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\overset{+}{\text{C}}\text{H}_2\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3^-$	8,45	—	42,6	—	6,22	—	6,2	
<i>n</i> -Октиламиноэтилсульфат	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\overset{+}{\text{C}}\text{H}_2\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3^-$	9,11	9,3	47,4	47,63	5,54	5,52	5,3	
<i>n</i> -Дециламиноэтилсульфат	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\overset{+}{\text{C}}\text{H}_2\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3^-$	9,63	9,67	51,3	50,9	4,98	4,9	4,78	
<i>n</i> -Додециламиноэтилсульфат	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\overset{+}{\text{C}}\text{H}_2\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3^-$	10,1	10,55	54,4	57,63	4,53	4,64	4,37	
<i>n</i> -Гексилметиламиноэтилсульфат	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\overset{+}{\text{C}}\text{H}_2\text{NH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3^-$	8,75	—	45	—	5,87	—	5,86	
<i>n</i> -Октилметиламиноэтилсульфат	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\overset{+}{\text{C}}\text{H}_2\text{NH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3^-$	9,34	9,33	49,4	50	5,26	5,26	—	
<i>n</i> -Децилметиламиноэтилсульфат	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\overset{+}{\text{C}}\text{H}_2\text{NH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3^-$	9,83	9,81	52,8	52,8	4,74	5,09	4,8	
<i>n</i> -Додецилметиламиноэтилсульфат	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\overset{+}{\text{C}}\text{H}_2\text{NH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3^-$	10,2	10,2	55,8	55,2	4,34	4,42	—	

Таблица 4

Растворимость в воде при 20 °С

Вещество	% вес	моль/л
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3^-$	>8	>0,3
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_2\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3^-$	1,06	$3,8 \cdot 10^{-2}$
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3^-$	0,055	$1,8 \cdot 10^{-3}$

Выводы

1. Синтезирован ряд индивидуальных ПАВ типа алкиламиноэтилсульфатов и алкилметиламиноэтилсульфатов и определены их физико-химические свойства.

2. Приведены методика синтеза и свойства следующих индивидуальных веществ: *n*-гексиламиноэтилсульфата, *n*-октиламиноэтилсульфата, *n*-дециламиноэтилсульфата, *n*-додециламиноэтилсульфата, *n*-гексилметиламиноэтилсульфата, *n*-октилметиламиноэтилсульфата, *n*-децилметиламиноэтилсульфата, *n*-додecilметиламиноэтилсульфата.

ЛИТЕРАТУРА

- Pitts P. M., Detergent Age, **5**, 20—22, 70 (1968).
- Джилберт Э. Е., Сульфирование органических соединений. М., 1969.
- Matthes M., Ann., no. 315, 114 (1901).
- Reasenberg J. R., Amer. Chem. Soc., **67**, 935 (1945).
- Rumpf P., Kwass M. R., Bl. (5), Nr. 10, 349 (1943).
- Cope A. C., Hancock E. M., Amer. Chem. Soc., **64**, 1504 (1942).
- Pierce J. S., Adams A. B., Amer. Chem. Soc., **45**, 790 (1923).
- Hancock E. M., Amer. Chem. Soc., **66**, 1747 (1944).
- Dupre J., Пат. США 3079416; Chem. Abstr., **56**, 3586 (1962).
- Siggia S., Quantitative Organic Analysis via Functional Group, 1954.
- Beilsteins Handbuch.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
29/I 1974

S. FAINGOLD, Ruth TOMSON

ALKÜLAMINOETÜLSULFAATIDE SÜNTEES

Artiklis on esitatud mõningate alküülaminoetanoolide ja alküülmethylaminoetanoolide sünteesi ja reaktsiooni optimaalsed tingimused. Sünteesitud individuaalsetest alküülaminoalkoholidest saadi dioksaansulfotrioksiidkompleksiga sulfateerimisel vastavad alküülaminoetüülsulfaadid, millel on pindaktiivsed omadused.

S. FAINGOLD, Ruth TOMSON

SYNTHESIS OF ALKYL AMINO-ETHYL SULPHATES

The present paper contains a description of the synthesis of some alkyl amino ethanols and alkyl methyl-amino ethanols. The optimal reaction conditions are described. From the synthesized individual alkyl-amino alcohols, by sulphation with a dioxan-sulphur trioxide complex, the corresponding alkyl amino-ethyl sulphates were obtained which possess surface-active properties.