

⑩ 双阳离子表面活性剂 DC-12 的新合成法

131-133

0647.2

史真¹⁾ 王东权¹⁾ 黄文俐¹⁾ 李智民²⁾

(1)西北大学化学系,710069,西安;2)渭南师范专科学校化学系,714000,渭南;第一作者47岁,男,副教授)

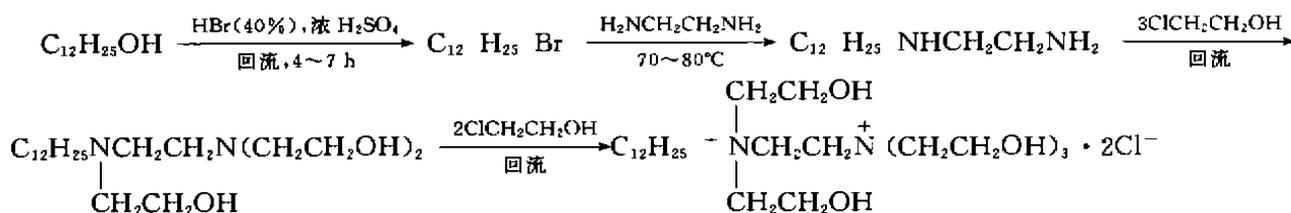
A 摘要 提出了经咪唑啉中间体制备双阳离子表面活性剂 DC-12 的一种新合成方法,并对咪唑啉还原开环反应及 DC-12 的其他合成路线进行了讨论。

关键词 表面活性剂 DC-12;咪唑啉;还原开环反应

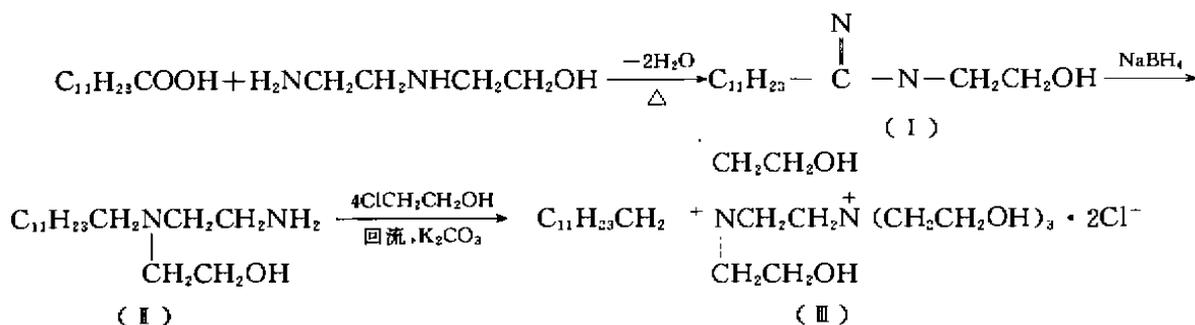
分类号 O626

合成 阳离子

DC-12 是一种新型双阳离子表面活性剂,可用作青霉素等药物生产的破乳剂。文献 1 报道对不同发酵液的试验,发现不论是对青霉素全发酵液(包括球状菌、丝状菌),还是滤液的溶媒萃取,DC-12 的破乳效果均较好,破乳能力优于其他表面活性剂。DC-12 的合成通常是以前月桂醇、乙二胺和氯乙醇为原料,经 4 步反应合成的。即从月桂醇开始,制备得到溴代十二烷,再与乙二胺反应,得到 N-十二烷基乙二胺,最后与氯乙醇发生季铵化反应得到双阳离子表面活性剂 DC-12,合成路线如下^[1]:



我们曾提出了咪唑啉在 NaBH_4 作用下的还原开环反应^[2],并通过研究这一反应提出了乙二胺衍生物的新的简便合成法。本文在研究 2-长链烷基-1-羟乙基-2-咪唑啉在 NaBH_4 作用下的还原开环反应的基础上,设计了从月桂酸开始经咪唑啉中间体,制备 DC-12 的新合成路线。即:



• 陕西省自然科学基金资助课题

收稿日期:1995-04-04

与文献 1 的合成路线相比较,本文提出的新合成路线可以用来源丰富的月桂酸为原料,而且实验证实该路线的反应产率高,产品纯度好。文献 1 用溴代十二烷和乙二胺制备十二烷基乙二胺,往往得到的是一取代和多取代的混合物,一取代产物的收率很低。要得到较高收率的一取代产物,则必须对氨基进行保护,反应后再去掉保护基^[3],这样使得实验操作很麻烦。本文提出制备 DC-12 的新方法,可以避免这些缺点,咪唑啉中间体生成反应的收率可达 90% 左右,咪唑啉中间体的开环反应的收率可达 70%~80%。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

XT-2 型显微熔点仪,温度计未经校正;岛津 IR-440 型红外分光光度计(KBr 压片或液膜法);Perkin Elmer 2400 C,H,N 元素分析仪;美国 PE 公司 Lambda 17 型紫外分光光度计;减压反应装置;试剂均为化学纯。

1.2 2-十一烷基-1-羟乙基-2-咪唑啉(I)的合成

向 250 mL 三口烧瓶中加入 20.0 g(0.01 mol)月桂酸和 12.5 g(0.12 mol)羟乙基乙二胺,加热搅拌使月桂酸熔化成浅黄色透明液体。减压下加热反应,反应温度控制在 210~220℃,压力由 27 000 Pa 逐渐降至 4 000 Pa,反应时间 6 h,反应中蒸出水量大约为 3.6 mL(0.2 mol),最后得浅黄色粘稠液体。减压下冷至室温得浅黄色蜡状固体,丙酮重结晶,得白色固体 24.8 g,收率 92.5%,m. p. 41~42℃,与文献值吻合^[4]。

元素分析: $C_{16}H_{32}N_2O$,实测值(计算值)%:C 71.52(71.64),H 11.91(11.94),N 10.41(10.45)。

IR(ν_{max} , cm^{-1}):3 350(OH),2 910,2 850(C-H),1 600(C=N)。

UV: λ_{max} 227.2 nm,样品浓度 9.7×10^{-5} mol/L,水做溶剂。

1.3 N-十二烷基-N-羟乙基乙二胺(II)的合成

向三口烧瓶中加入 150 mL 甲醇-四氢呋喃(1:1)混合物和 26.8 g(0.10 mol)2-十一烷基-1-羟乙基-2-咪唑啉,搅拌下滴加 36% 的盐酸,使反应混合物的 pH 值等于 7。室温下缓慢滴加由 3.7 g(0.10 mol)NaBH₄ 和 2 mL 水配成的溶液,并用 36% 盐酸维持反应混合物的 pH 值等于 7。滴完继续搅拌 1 h,室温放置过夜。用 40% 氢氧化钠水溶液调反应混合物的 pH 值至 9~10,滤除析出的白色固体,蒸除溶剂,用氯仿(3×70 mL)萃取,K₂CO₃ 干燥。粗产品经柱分离(氯仿作淋洗剂)得浅黄色粘稠液体 20.3 g,收率 74.6%。

元素分析: $C_{16}H_{36}N_2O$,实测值(计算值)%:C 70.21(70.46),H 13.18(13.12),N 9.98(10.27)。

IR(ν_{max} , cm^{-1}):3 400(OH),3 350,3 300(N-H),1 630(N-H)。

1.4 DC-12(III)的合成

在装有回流冷凝管的 50 mL 圆底烧瓶中加入 5.4 g(0.02 mol) N-十二烷基-N-羟乙基乙二胺,2.8 g K₂CO₃ 和 16.2 g(0.20 mol)氯乙醇,加热回流 20 h。蒸除过量的氯乙醇得棕色膏状物,用有机溶剂多次洗涤提纯得黄色膏状物 8.2 g,收率 72.3%,分解温度 195℃,与文献值相符^[1]。

2 结果与讨论

2.1 反应条件对咪唑啉中间体收率的影响

分别做了反应时间、反应温度和原料比对反应收率影响的条件实验,结果表明合成咪唑中间体的反应时间以 6 h 为宜,时间短,环化反应不完全,时间过长,在高温下反应混合物颜色变深,使收率降低。反应温度以 210~220℃ 为宜。增大羟乙基乙二胺的用量,可使产物收率增加,这是因为增大羟乙基乙二胺的用量可减少副产物二酰胺(2 分子月桂酸与 1 分子羟乙基乙二胺形成的产物)的生成,月桂酸与

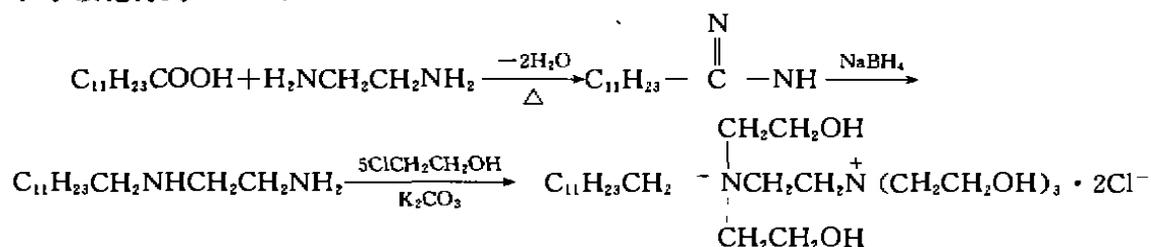
羟乙基乙二胺的摩尔比为 1:1.2 时即可达到较好的收率(92.5%)。

2.2 关于咪唑啉的还原开环反应

本文提出的 DC-12 新合成法中,咪唑啉中间体在 NaBH_4 作用下的还原开环反应,是这一合成法中关键的一步,未见文献报道。实验发现,反应的 pH 值,反应温度以及溶剂对反应的收率均有影响。反应混合物的 pH 值为 3~4 时,还原开环产物的收率为 54.3%,pH 为 9~10 时,收率为 68.4%,pH 为 7 时,收率为 74.6%,可以看出,中性时收率较高。实验中不断滴加 36% 的盐酸,严格控制反应混合物的 pH 值维持在 7 左右。实验中,曾分别使用甲醇、异丙醇、乙醇和四氢呋喃的混合物作溶剂, NaBH_4 在醇中是稳定的,但反应温度高时, NaBH_4 可与甲醇反应,使收率降低。使用甲醇做溶剂,室温时反应收率较高。

2.3 以月桂酸和乙二胺为原料的合成路线

DC-12 的合成也可以用乙二胺代替羟乙基乙二胺,即以月桂酸和乙二胺为原料,经环化、还原开环和季铵化得到 DC-12:



由于羟乙基乙二胺要从乙二胺和环氧乙烷制备,所以这一合成路线在成本上更合算一些。其中的月桂酸与乙二胺环化反应已有报道^[5],环化产物 2-十一烷基-2-咪唑啉的还原开环反应,用 NaBH_4 还原时,我们得到的开环产物收率为 75%~85%,这一还原开环反应为 N-烷基取代乙二胺提供了一个新的合成方法。所以,用月桂酸和乙二胺为原料经咪唑啉中间体制备 DC-12,也是一条可行的新合成路线。

参 考 文 献

- 1 刘守信,张红利,李大石. 表面活性剂 DB-12,DC-12 的合成及应用. 日用化学工业,1992(3):52~53
- 2 史真,王东权,范乃丽. 咪唑啉还原开环反应及其在有机合成中的应用研究. 西北大学学报(自然科学版),1994,24(专辑):15~19
- 3 Aspinall S R. Ethylenediamine. J. Am. Chem. Soc., 1941,63:852~854
- 4 李树安,张铸勇. 咪唑啉磺酸盐两性表面活性剂的合成. 精细化工,1990,7(4~5):75~78
- 5 Mannheimer H S, McCabe J J. Surfaceactive agents. Brit. Patent, 853 441. 1960-11-09

责任编辑 杨丙雨

A Novel Synthetic Method for Bicationic Surfactant DC-12

Shi Zhen Wang Dongquan Huang Wenli

(Department of Chemistry, Northwest University, 710069 Xi'an)

Abstract A novel method for preparation of bicationic surfactant DC-12 via imidazoline is reported. The reduction of imidazoline and other synthetic route are discussed.

Key words surfactant DC-12; imidazoline; reductionring-opening reaction