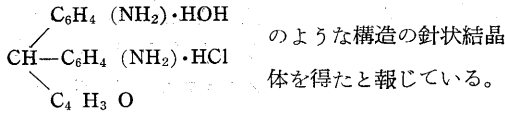


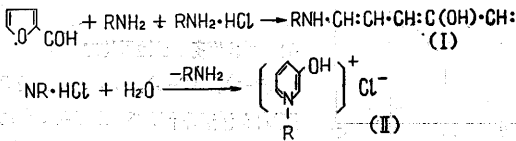
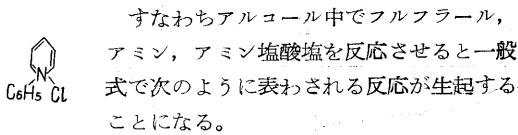
フルフラールとアミンとの反応による界面活性剤の合成

浅原 照三・富田 穰

H. Schiff¹⁾ はフルフラール、アニリン、アニリン塩酸塩の 1:1:1 (モル比) を反応させると



T. Zincke²⁾ は上記化合物をアルコール中で加熱し、下のような構造を持つと考えられるピリジジ誘導体を得た。



すなわち α -oxy-glutacondialdehyde-dianilen hydrochloride (I) の構造を経て、3-oxy-N-aryl (or alkyl)-pyridinium chloride (II) が合成されると考えられる。

われわれはアミンとしてアニリン ($\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}_2$) 及びドデシルアミン ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\cdot\text{NH}_2$) を用い、上記の反応を行って界面活性剤を合成することとした。

実 験

1) 脂肪属アミンの調製

a) ニトリルの合成

中和価がそれぞれ 280.1, 218.8, 198.0 のラウリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸を原料とした。内径 1.8 cm, 長さ 35cm の充填塔を有する内容 250cc の丸底フラスコとこれに接続する内径 1.8cm, 長さ 50cm の触媒充填管及び生成ニトリル捕集用冷却管, 受器等よりなる装置を用いた。原料脂肪酸を丸底フラスコに入れ、アンモニアガスを導入し、この反応生成物を酸性白土を充填した充填塔に送った。触媒層の温度を 400~450°C と

第 1 表

	沸 点	融 点
ラウロニトリル	106~7°C/2mmHg	—
パルミトニトリル	154~8°C/2mmHg	30.1~30.5°C
ステアロニトリル	175~8°C/2mmHg	40.2~40.4°C

した。この反応における収率は 90% であった。

粗製ニトリルはウィットマー精溜管を用いて精製した。その性状を示すと第 1 表のようになる。

b) 第一級アミンの合成

以上のようにして得たニトリルを接触還元してアミンとした。すなわち内容 1 l のステンレススティール製オートクレーブを用い、あらかじめ 5atm のアンモニアガスを充填し、次に反応圧が 40~50 atm になるように時々水素ガスを補充した。触媒としては通常のニッケル珪藻土を使用した。反応温度は 120~140°C である。

第一級アミンの収率は原料ニトリルに対して約 85% であった。その性状を示すと第 2 表のようである。

第 2 表

	沸 点	融 点	平均分子量
ドデシルアミン	93-95°C/2mmHg	27.5-27.7°C	184.9 *(185.3)
ヘキサデシルアミン	142-145°C/2mmHg	46.6°C	242.0 *(241.4)
オクタデシルアミン	165-167°C/2mmHg	52.8°C	270.6 *(269.5)

* は理論分子量

平均分子量はアミンをエチルアルコールに溶解し、N/10 塩酸でメチルレッドを指示薬として滴定しそれより算出した値である。

2) アニリン及びドデシルアミンとフルフラールとの反応

a) アニリンとフルフラール

アニリン塩酸塩 (mp 195°C) 0.5mol を 50cc のエチルアルコールに溶解し、フルフラール 0.5 mol を加えると緑褐色の粘稠液となる。これにアニリン 1 mol を徐々に加えると発熱し紫紅色に固化する。このものにエチルアルコール 250cc を加えて 12 時間湯浴上で加熱する。反応液よりアルコールを回収後、50%エチルアルコールに可溶な部分を抽出する。抽出液を骨炭で脱色後結晶させると mp 211~2°C の帯黄色の物質 (2-a) が得られる。

b) ドデシルアミンとフルフラールとの反応

ドデシルアミン塩酸塩 (mp 158°C の針状結晶) 0.5 mol に 150cc のエチルアルコールを加え、これにフルフラール 0.5mol を加えると発熱しながら粘稠な液体となる。

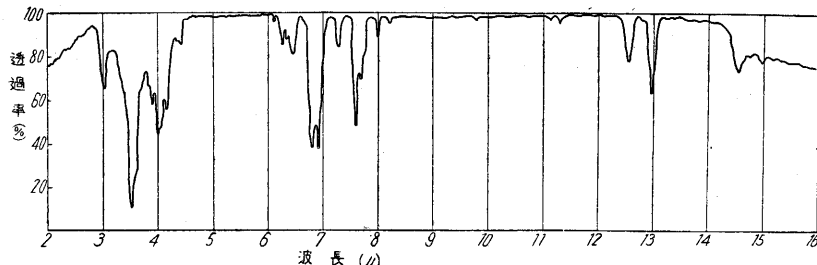
更にドデシルアミン 1 mol を 100cc のエチルアルコールに溶解させたものを徐々に添加し、添加終了後、18時

間湯浴上で加熱反応させる。アルコール回収後、50%エチルアルコール可溶部分を分離し、骨炭で脱色すると帯黄色の結晶(2-b)が得られる。mp 211~3°Cである。

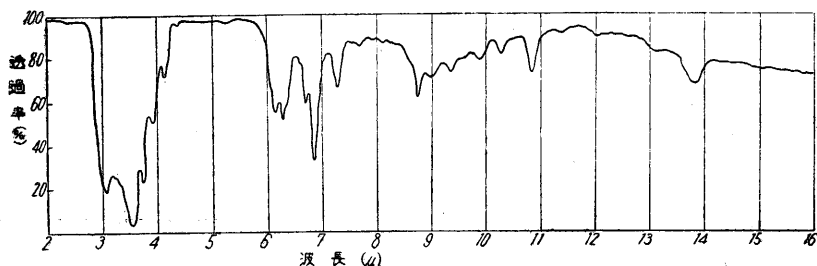
3) 上記(2-a)及び(2-b)の赤外線吸収スペクトル Baird の赤外線吸収スペクトル自記記録装置で上記反

応生成物の赤外線吸収スペクトルを撮影した。比較のため純粋に合成した dodecyl pyridinium chloride (mp 87°C)(2-c)のスペクトルを撮影した。これを示すと第1~3図である。

これらの図より明かなように、第1図、第2図においては3 μ 附近にOHによる吸収、62 μ 附近にピリジン環による吸収、3.5~4.3 μ に第4級アンモニウム塩型の吸収が認められるので、(2-a)、(2-b)は予想のように一般式で次の型の構造を有することがわかる。



第1図 (2-a)の赤外線吸収スペクトル



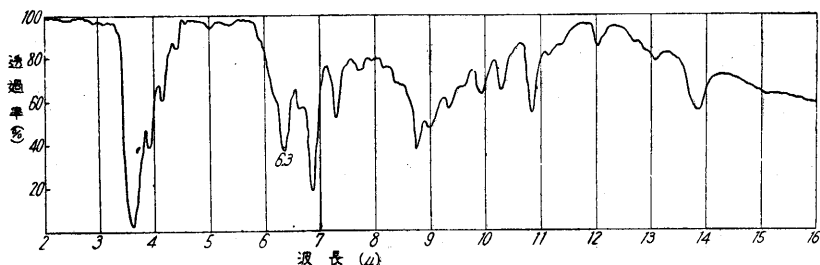
第2図 (2-b)の赤外線吸収スペクトル



4) 水溶液の表面張力

(2-a)、(2-b)、(2-c)の表面張力を液滴計及び DuNoüy の表面張力計で測定した。

比較のためドデシルアミン・塩酸塩及びドデシルアミン酢酸塩 (mp 65°C) の表面張力を測定した。これらの値を示すと第3表ようになる。第3表より明かなようにN-ドデシル-3-オキシ-ピリジニウム・クロライド(2-b)は極めて優秀な界面活性剤であることがわかる。



第3図 (2-c)の赤外線吸収スペクトル

第3表 表面張力 (20°C)

濃度				$C_{12}H_{25}NH_2 \cdot HCl$	$C_{12}H_{25}NH_2 \cdot CH_3COOH$
	C ₆ H ₅ Cl	C ₁₂ H ₂₅ Cl	C ₁₂ H ₂₅ Cl		
2 %	63.3 dyne/cm	28.8 dyne/cm	41.7 dyne/cm	31.6 dyne/cm	30.2 dyne/cm
1	67.7 "	28.8 "	41.9 "	31.6 "	30.4 "
0.5	72.0 "	28.9 "	36.0 "	31.9 "	30.9 "
0.25	72.0 "	28.9 "	36.4 "	33.1 "	33.1 "
0.1	72.0 "	30.2 "	36.9 "	36.0 "	34.5 "
0.05	72.0 "	36.0 "	41.7 "	46.1 "	37.4 "
0.025	72.0 "	38.9 "	54.7 "	51.8 "	48.9 "
0.013	72.0 "	50.4 "	57.6 "	57.6 "	57.6 "
0.006	72.0 "	60.5 "	64.8 "	66.2 "	63.4 "
0	72.0 "	72.0 "	72.0 "	72.0 "	72.0 "

総括

- フルフラール、アミン、アミン塩酸塩の反応によってピリジン核を有する化合物を合成し、その構造を赤外線吸収スペクトルによって確認した。
- この反応を遂行するにはフルフラール1:アミン2:アミン塩酸塩1のモル比で行う必要のあることを認めた。
- 生成物の水溶液の表面張力の測定により、N-ドデシル-3-オキシ-ピリジニウム・クロライドが極めて優秀な界面活性剤であることを確認した。(1954. 2. 20)

参考文献

- H. Schiff, Ann. d. Chem., 201, 355
- T. Zincke, Ber., 3824 (1905)