反 応 性 界 面 活 性 剤 (第 2 報)

N-トリメチルアミノアルカンイミドの合成と性質

亀山 栄一・峰岸 裕・桑村 常彦

群馬大学工学部 (桐生市天神町一丁目)

Studies on Reactive Surfactants. II.

Synthesis of N-Trimethylaminoalkanimides and Their Properties

Eiichi KAMEYAMA, Yutaka MINEGISHI and Tsunehiko KUWAMURA

Faculty of Engineering, Gunma University (1-chōme, Tenjin-chō, Kiryū-shi)

Some higher homologues of N-trimethylaminoalkanimide $(\text{CH}_3)_3\text{N-NCOR}$ (I) ($\text{R}: \text{C}_{11}\sim\text{C}_{17}$) were prepared from fatty acid hydrazides and their surface active properties were examined. Also, the availability of (I) for reactive surfactants was studied, since the pyrolysis of aminimides have been known to give the corresponding isocyanates.

The aqueous solution of (I) was neutral and showed very low conductivities. Behavior of (I) in aqueous solution was generally similar to nonionic surfactants, as well as N-fattyalkyl-dimethylaminoacetimides $\text{R}(\text{CH}_3)_2\text{N-NCOCH}_3$ (II)⁵⁾. The surface tension of (I) above cmc was about 30 dyne/cm, a little lower than that of corresponding (II), and cmc of (I) was slightly higher than that of (II).

Cotton clothes treated by stearyl homologue of (I) showed excellent durable water-repellency. It is a characteristic of (I) as water-repellent agent that no color change of the treated clothes was virtually observed during the curing at higher temperature (150~170°C).

Interfacial tension, penetrating power and foaming power of (I) were measured and compared with those of polyoxyethylene nonionics.

1 緒 言

N-トリアルキルアミノアルカンイミドは, Wawzonek ら¹⁾ が合成して以来, 合成方法および二, 三の化学的性質が検討されてきた。しかし, 芳香核を含むものがほとんどで, 長鎖アルキル基を有するものについては, Berry ら²⁾および Slagel ら^{3), 4)} の報告があるのみであり, これらも界面化学的な性質は検討されていない。

著者らは, 長鎖アルキルジメチルアミノアセトイミドの合成方法と性質について検討してきた⁵⁾。この結果, このアミノイミドは, cmc, cmc に対する温度効果および食塩添加の影響, 水溶液の電気伝導度および pH などから界面活性剤としての水溶液中の挙動は, エチレンオキシド系非イオン界面活性剤に類似したものと考えられる。

長鎖アシル基を有するアミノイミドは Berry²⁾ が 1,1-ジメチルドデカノイルヒドラジンから, Slagel³⁾ がトリ

メチルアミノイミンと脂肪酸エステルから合成している。著者らはつぎに示す合成経路により, 原料として入手容易な水和ヒドラジンから, アシル基炭素数 12, 14 および 18 のアミノイミド (四級窒素に結合する最も長いアルキル基の炭素数およびアシル基炭素数で略称し, それぞれ 1-12, 1-14 および 1-18 とし, 1-R と総称する) を合成して, 既報の長鎖アルキルジメチルアミノアセトイミド (R-2) と比較検討した。

また, Wawzonek¹⁾ や Gibson⁷⁾ らは, 芳香族置換基を有するアミノイミドは, 170~230°C で分解して, 相当する第三アミンとイソシアナートを生成することを認めている。McKillip ら⁸⁾ はビスアミノイミドが 200°C 以上で, また Slagel ら⁹⁾ は不飽和結合を含むアミノイミドが 125~200°C で分解し, 生成したイソシアナート

をウレタン誘導体として確認している。また, McKillip ら³⁾は 1-12 の分解点を 170°C としている。これらのことから, 長鎖アシル基を有する 1-R 型アミノイミドは, 反応性界面活性剤として利用できるものと考えられるが, この応用に関する報告はまったく見当たらない。従来の報告では, 熱分解温度も明確でないで, 示差熱テンピンで熱分解温度を測定し, この結果をもとにして, セルロース繊維に対するハッパ処理について検討し, 所期の結果を得たので報告する。

2 実験方法および結果

2.1 アルカノイルヒドラジンの合成

Curtius¹⁰⁾の方法に準じて, 脂肪酸メチルエステルと 80%水和ヒドラジン (1.5 倍 mol) を 10~18 hr 還流してから, 冷却して粗結晶を得た。エタノールから再結晶させて精製した。合成結果を Table-1 に示す。

Table-1 Yields and properties of RCONHNH₂.

R	Yields (%)	mp (lit.) (°C)	C%		H%	
			Found	Calc.	Found	Calc.
C ₁₁ H ₂₃	97	104 ~4.5 (104.5) ¹⁰⁾	67.60	67.30	12.33	12.15
C ₁₃ H ₂₇	97	107.5~8.5	69.68	69.37	12.51	12.48
C ₁₇ H ₃₅	94	115.5~6.5	72.77	72.42	12.96	12.83

2.2 ヨウ化1,1,1-トリメチル-2-アルカノイルヒドラジニウム塩の合成

Hinman ら¹¹⁾の方法に準じて合成した。エタノールを溶媒として, アルカノイルヒドラジンと 4 倍 mol のヨウ化メチルの混合物中に, ヒドラジンと等モルのエチルアルコールを 55~60°C にて加え, 3~4 hr かきまぜ後さらに等 mol のエチルアルコールを加え, 反応混合物の pH が 4~5 になるまでかきまぜる。冷却して析出した結晶をメタノールからの再結晶により精製し

Table-2 Yields and properties of [RCONHN(CH₃)₃]⁺I⁻.

R	Yield (%)	mp (lit.) (°C)	C%		H%		I %	
			Found	Calc.	Found	Calc.	Found	Calc.
C ₁₁ H ₂₃	44	147 ~8 (148 ~8.5) ²⁾	47.91	46.88	8.82	8.65	32.38	33.02
C ₁₃ H ₂₇	51	147.5~8.0	50.20	49.51	9.09	9.04	29.31	30.77
C ₁₇ H ₃₅	39	141 ~2	54.75	53.84	9.72	9.68	27.09	26.81

Table-3 Yields and properties of RCON⁻-N⁺(CH₃)₃.

R (Symbol)	Yield (%)	mp (lit.) (°C)	C%		H%		Krafft pt. (0.1%, °C)	Solubility in water (20°C)
			Found	Calc.	Found	Calc.		
C ₁₁ H ₂₃ (1-12)	80	53.0~3.7 (53~4)	69.21	70.26	12.65	12.58	0	>0.1
C ₁₃ H ₂₇ (1-14)	73	63.5~4.5	70.74	71.77	12.66	12.76	0	>0.1
C ₁₇ H ₃₅ (1-18)	73	79.0	74.09	74.06	13.09	13.02	52	0.01~0.005

た。結果を Table-2 に示す。

2.3 N-トリメチルアルカノイルイミドの合成

既報⁵⁾のとおりに, 1,1,1-トリメチル-2-アルカノイルヒドラジニウム塩をカセイソーダ水溶液で処理してから, クロロホルム抽出により得た粗結晶を石油エーテルからの再結晶により精製した。合成結果および水溶性を Table-3 に示す。

IR スペクトルは, R-2 型と類似しており, 1575~80 cm⁻¹ に著しい特性吸収を示す。NMR スペクトルは, 四塩化炭素を溶媒として 60 M Hz で測定した。0.87 ppm (三重線), 1.25 (多重線), 3.29 (一重線) があり, それぞれ長鎖基末端の CH₃, 中間の CH₂, 窒素に隣接する CH₃ のシグナルと考えられ, 面積比も計算値とほぼ一致している。

水溶液の電気伝導度は, 2.3~6.5 μΩ/cm (0.01%, 25°C) である。pH は 7.22 (0.1%, 18°C) で, 50°C 1 hr 加熱後 7.32 (47°C) である。

2.4 界面化学的性質

円環法で測定した水溶液の表面張力を Fig.-1 に示す。1-18 の表面張力最低値は, 46 dyne/cm (20°C), 29.8 dyne/cm (55°C) である。表面張力-濃度曲線から求めた cmc は, 1-12 (1.2×10⁻³ mol/l), 1-14 (9.5×10⁻⁵), 1-18 (1×10⁻⁵) である。セリヤ燈油 (d_4^{20} 0.8290 n_D^{20} 1.4665) に対する界面張力を Fig.-2 に示す。

湿潤性は, モメン帆布を用いた半微量ディスク強制洗下法¹²⁾により測定した。結果を Table-4 に示す。

起ホウ性は, 半微量改良 T.K. 法¹³⁾により測定し, 空気吹込み 5 min 後のアワ量がホウマツ安定性を示すものとした。結果を Table-5 に示す。

2.5 熱 分 解

Fig.-1 Surface tension of 1-R aqueous solution (at 20°C).

Fig. 2 Interfacial tension between 1-R aqueous solution and kerosene (at 20°C).

Table 4 Penetrating power to cotton clothes (sinking time : sec).

Sample	Temp. (°C)	Conc. (%)			
		0.1	0.05	0.03	0.01
1-12	30	25	63	112	769
1-18	55	37	107	175	410
12-2	40	17	53	83	342
C ₁₂ H ₂₅ O(C ₂ H ₄ O) _{6.4} H	40	14	51	75	256

Table 5 Foaming power and foamstability (at 30°C : foam vol. unit, 10 mL).

Sample	Conc. (%)		0.1		0.05		0.03		0.01	
	Time (min)*1		0		0		0		0	
			0	5	0	5	0	5	0	5
1-12	25	13	23	17	11	3	1	0		
1-14	27	27	28	26	25	24	23	21		
1-18*	0	0	0	0	0	0	0	0		
12-2	27	4	27	5	11	2	2	0		
18-2	28	28	27	27	14	0	0	0		
C ₁₂ H ₂₅ O(C ₂ H ₄ O) _{6.4} H	26	6	25	2	23	1	21	0		
C ₁₂ H ₂₅ OSO ₃ Na*	26	20	—	—	—	—	—	—		

*1 : Time after bubbling of air. *2 : at 55°C *3 : at 25°C

熱分解開始温度を示差熱テンピンを用いて測定した。

測定条件および結果を Table 6 に示す。

1-18に2倍 mol の *p*-クロロアニリンを加え、170~172°C で 10 min 加熱後、酢酸エチルから再結晶させて得られた生成物は、元素分析および IR スペクトルから、次式に示す尿素誘導体であることが確認された。

2.6 綿布のハッ水处理

非イオン界面活性剤で充分洗浄したモメン布（ポプリ）を試料布とした。試料布を 1-R の水溶液あるいはエタノール溶液に浸セキして、風乾後減圧乾燥してから

Table 6 Thermal decomposition temperature of 1-R.

	DTA method (°C)	TGA method (°C)
1-12	145 (max. 163)	143
1-18	155 (max. 165)	155

Conditions of analysis : Standard compound α -Alumina
Heating rate 1°C/min
Environmet N₂ (650 mmHg)

Table 7 Treatment conditions of cotton clothes by 1-R and water-repellency of the clothes.

Amin-imides	Digestion*1		Curing		Water-repellency*3			
	Conc. (%)	Time (hr)	Temp. (°C)*2	Time (min)	A	B	C	D
Blank	—	—	170	30	—	—	—	—
1-12	2.5	15	170	10 30	—	—	—	—
1-18	2.5	1	190	5	+++	±	+++	+++
		15	170	30	+++	±	+++	+++
		15	170	10	+++	±	+++	+++
		1	30	+++	±	+++	+++	+++
		1	10	+	±	+++	+++	+++
		15	155	30		±	+++	+++
		15	10		±	+++	+++	+++
		15	145	30		—	±	±
	1.0	1	190	5		—	—	±
		15	170	30		—	+	+
		15	10			—	+	+
		1	30			—	±	±~+
		1	10			—	—	±
		1	155	30		—	—	—

*1 : Solvent : water for 1-12, ethanol for 1-18

Take-up : 120%

*2 : ±5°C

*3 : Disappearance of water drops (eight) put on the test clothes were observed.

— : quick penetration of all drops

± : penetration of all drops within 5 min

+

++ : penetration of 1~2 drops within 20 min

+++ : no penetration within 20 min

A : After curing

B : After soaping with nonionics and washing

C : After B followed ethanol extraction

D : After C followed ethylether extraction

熱処理をした。非イオン界面活性剤による洗浄、水洗、風乾した布についてハッ水性を調べた。さらに、多量のエタノール中で約 1 hr 煮沸還流することにより抽出処理を施し、続いて多量のエチルエーテルにより同様に抽出処理を行ってから、ハッ水性を調べた。ハッ水性は、試料布の上に水を 8 滴落として、その浸透状況により判定した。処理条件および結果を Table 7 に示す。

3 考 察

長鎖アシル基を有するアミノイミドの水とヒドラジンからの合成は、アルカノイルヒドラジンを四級化する段階の収率が低いが、簡便な方法である。この四級化の反応条件について Hinman ら¹¹⁾が検討した結果、ジメチルアルカノイルヒドラジンからの収率が最高 49% であり、著者らのアルカノイルヒドラジンからの収率もほぼ同程度であるが、改善の余地があると思われる。

合成されたアミノイミドの水溶液は、電気伝導度も小さく、また中性であり加熱変化のないことから、既報⁹⁾にも述べたとおり、アンモニウムヒドロキシドとして溶解しているとは考えられない。

表面張力濃度曲線は Fig.-1 に示したとおりであるが、長鎖アルキル基を有する R-2 と比較して、表面張力低下能はいくらか大きく、cmc 値もわずかに大きい。図示していないが、1-18 と 18-2 についても、同じような傾向である。この傾向は、一般に疎水基が多鎖型になった場合に認められている。既報⁹⁾のように、アミノイミドの窒素上の陰電荷は、ほとんどカルボニル基に移っていると考えられるので、R-2 型のアセトイミド基は全体として親水基と考えられる。これに対して、1-R 型はアシル基が長鎖であるので、R-2 型より二鎖疎水基型に近い構造を持つと思われる。このことは、上述のような界面吸着挙動におけるいくぶんの相異を示す一因とも考えられる。しかし、1-R 型の水溶液中の挙動は、全体として R-2 型と同様に非イオン性であることは疑いない。またヨウ化 1,1,1-トリメチル-2-アルカノイルヒドラジニウム塩は、その脱ヨウ化水素生成物である 1-R と比べ、表面張力低下能は著しく小さく、cmc も一般のイオン性界面活性剤のそれに相当している。

燈油に対する界面張力低下能は、R-2 よりも小さい。1-12 は 1-18 よりすぐれており、R-2 型についても同様な傾向を示している。また、同じ鎖長のアルキル基を持つエチレンオキシド系非イオン界面活性剤よりすぐれている。

綿布に対する浸透性は、cmc 以上の濃度では 1-12 が 1-18 よりすぐれているが、上述の非イオン界面活性剤と大きな差は認められない。

起ホウ性は、高濃度ではエチレンオキシド系非イオンあるいは陰イオン界面活性剤と同程度であるが、ホウマツ安定性がよく、とくに 1-14 は著しく安定であり、低

濃度でもこの特性を保っている。1-18 はクラフト点以上の温度でも起ホウ性を示さないが、この理由はわからない。1-18 を除くと、1-R は R-2 と同程度の性質を示している。

示差熱および熱重量分析から、1-12 の分解点は、従来報告された結果より 20°C 以上も低いことが確認されイソシアナートを生成することが認められたので、反応性界面活性剤としての応用として、セルロース繊維に対するハッ水处理について検討した。その結果、多量の有機溶媒でも抽出されぬ程度の恒久性を持つ処理効果が認められた。満足すべきハッ水性を得るには、1% 以上の 1-18 アルコール溶液に浸せし、少なくとも 155°C、10 min の加熱処理が必要である。また、一般のハッ水处理でみられるような処理布の変色が、170°C の熱処理においても認められなかったことは、大きな特徴である。

以上のように、1-R 型は一般の界面活性剤の面では大きな特徴はないが、反応性活性剤として応用性を持つことが認められた。R として有色化合物を用いれば、反応性染料としての利用も可能であると考えられるので、検討中である。

本研究は、1968 年 10 月 9 日、油化学研究発表会で講演した。また、本研究に当たり、種々御指導を賜った京都大学工学部小田良平教授に厚く感謝いたします。

(昭和 44 年 5 月 8 日受理)

文 献

- 1) S. Wawzonek, E. Yeakey, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 5718 (1960)
- 2) R.W.H. Berry, P. Brocklehurst, *J. Chem. Soc.*, 2264 (1964)
- 3) W.J. McKillip, R.C. Slagel, *Can. J. Chem.*, **45**, 2619 (1967)
- 4) R.C. Slagel, *J. Org. Chem.*, **33**, 1374 (1968)
- 5) 亀山, 峰岸, 桑村, 工化, **71**, 1671, (1968)
- 6) S. Wawzonek, R.C. Gueldner, *J. Org. Chem.*, **30**, 3031 (1965)
- 7) M.S. Gibson, A.W. Murray, *J. Chem. Soc.*, 880 (1965)
- 8) W.J. McKillip, L.M. Clemens, R. Haugland, *Can. J. Chem.*, **45**, 2613 (1967)
- 9) R.C. Slagel, A.E. Bloomquist, *Can. J. Chem.*, **45**, 2625 (1967)
- 10) T. Curtius, *J. Pr. Chem.*, (2), **89**, 481; *C.A.*, **8**, 3042 (1914)
- 11) R.L. Hinman, M.C. Flores, *J. Org. Chem.*, **24**, 660 (1959)
- 12) 矢野, 伊佐次, 木村, 油化学, **11**, 183 (1962)
- 13) 矢野, 木村, 油化学, **11**, 138 (1962)