エーテル結合を含む二塩基酸 (第 6 報)^{注1)}

ビルダー作用 (その 4) エーテル結合を含む二塩基酸と三塩基酸および四塩基酸との比較

阿部 芳郎*・松村 秀一*・三浦 健司**・望月 温**

* 慶応義塾大学工学部 (横浜市港北区日吉町 832)

** 旭電化工業株式会社研究所 (東京都荒川区東尾久 7-1-1)

Dibasic Acids Containing Ether Linkages. VI. Detergency Building Action. IV. Comparison with Tribasic and Tetrabasic Acids Containing Ether Linkages

Yoshirō ABE*, Shūichi MATSUMURA*, Takeshi MIURA**, and
Atsushi MOCHIZUKI**

* Faculty of Engineering, Keio University (832, Hiyoshi-machi, Kōhoku-ku, Yokohama-shi)

** Research Laboratory, Asahi Electro Chemical Co., Ltd. (7-1-1, Higashi-oku, Arakawa-ku, Tokyo)

Several new polycarboxylic acids containing ether linkages were prepared and their building performances were compared with those of disodium oxadiacetate, disodium tartronate, disodium aminomethyltartronate, disodium (methylamino) methyltartronate and sodium tripolyphosphate (STPP) using alkylbenzene sulfonate (LAS).

The detergency tests were carried out on naturally soiled cotton fabrics and the detergency powers were evaluated by Scheffe's method.

From the results summarized in **Fig.-1**, it is evident that trisodium salt of 1,1,1-tris (carboxymethoxymethyl) ethane shows a building performance slightly superior to that of STPP, but the corresponding tripropionate does not show the good building power. In case of the tribasic acids, triacetic acids are much more active than tripropionic acids. And the washing efficiency of tetrapropionic acid is about the same as that of tripropionic acids. It seems that their weak building powers are depend upon their relatively weak abilities to catch calcium ions.

1 結 言

有機ビルダーの一分野である多塩基性エーテル酸に関しては、Kemper ら¹⁾の報告をはじめ数多くの報文、とくに特許が見られ、一般に洗浄力は分子内にエーテル酸の数の多いものほど、エーテル酸としてはオキシ酢酸型がオキシプロピオン酸型よりすぐれていることが認められている。著者らも先にエーテル酸を含む一塩基酸および二塩基酸を合成し、それらのビルダー作用について検討したが^{2),3)}、ひきつづき三塩基酸、四塩基酸を合成しビルダー作用について検討を行った。低分子型の三塩基性、四塩基性、あるいはそれ以上のエーテル酸のビルダー

ーについては、Tessler ら⁴⁾のペンタエリトリール、ジペンタエリトリールなどの多価アルコールから得た多塩基性エーテル酸、Nelson ら⁵⁾のテトラキス (カルボキシメトキシメチル) メタンのナトリウム塩などがあるが、いずれも化合物の詳細については不明である。本研究は、トリメチロールアルカンより容易に導びかれる四種の三塩基性エーテル酸 (IV), (VI), ペンタエリトリールをシアノエチル化することにより得られた四塩基性エーテル酸 (IX) を合成し、それらのビルダー効果について、天然汚染布を用いて検討し、オキサジ酢酸 (ODA) のそれと比較を行うことにより、それらの分子構造とビルダー作用の関係について検討した。なお、同時に行ったタルトロン酸 (XII) およびタルトロン酸より

注 1) 前報: 油化学, **24**, 456 (1975)

導かれる二種の二塩基性アミノ酸 (XIII), (XIV) のビルダー作用についてもあわせて報告する。

2 実験および実験結果

2・1 1,1,1-トリス(カルボキシメトキシメチル) アルカン (IV) の合成

合成は次式に従って行った。

2・1・1 1,1,1-トリス (クロロメトキシメチル) アルカン (II) の合成

Lingo らのエチレンクロロヒドリンのクロロメチル化法⁹⁾に準じて、1,1,1-トリス (オキシメチル) アルカン (I) にホルムアルデヒドと塩化水素を作用させることによりクロロメチル化を行い (II) を得た。すなわちかくはん機、空気冷却器、塩化水素ガス導入管を付した三つ口フラスコに、1,1,1-トリス (オキシメチル) アルカン 0.75 mol, パラホルムアルデヒド 3.0 mol, トルエン 50 ml を取り、水冷しながら約 10°C にて乾燥塩化水素を約 12 hr ゆっくり吹き込み、かくはん反応を行う。反応系内のパラホルムアルデヒドの固体が完全に消失し、反応液が2層に分離したら、反応液を分液漏斗に移し、さらにトルエン 200 ml を加え、上層を無水塩化カルシウムにて一夜乾燥、トルエン留去後減圧にて蒸留を繰り返すことにより精製し、トリクロリド (II) を得た。純度は GLC, IR および元素分析により確認した。定数を Table-1 に示す。なお (I) は市販品 (東京化成工業 K.K.) をそのまま使用した。

Table-1 Physical properties, analytical data and yields of 1,1,1-tris (chloromethoxymethyl) alkane (II) $\text{RC}(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{Cl})_3$

R	bp. (°C/mmHg)	n_D^{25}	C% (Calcd.)	H% (Calcd.)	Cl% (Calcd.)	Yield (%)
CH ₃	126~7/0.4	1.4792	36.41 (36.18)	5.61 (5.69)	39.73 (40.05)	21.1
C ₂ H ₅	137~9/0.4	1.4820	39.04 (38.66)	6.00 (6.13)	38.35 (38.04)	21.5

2・1・2 1,1,1-トリス (シアノメトキシメチル) アルカン (III) の合成

Spurlock らの β -クロロイソプロポキシアセトニトリルの合成法⁷⁾に大体準じて、クロリド (II) とシアン化第一銅を反応させることによりニトリル (III) を得た。すなわちかくはん機、温度計、還流冷却器および滴下漏斗を付した四つ口フラスコに、乾燥シアン化第一銅 0.51 mol と乾燥トルエン 120 ml を取り、90°C にて激しくかくはんしながらクロリド (II) 0.61 mol と乾燥トルエ

ン 60 ml の混合液を 10~15 min にて滴下する。滴下終了後 30 min 90°C, さらに 110~120°C 3hr 激しくかくはん反応を行う。反応後ただちに析出する塩をろ別し、トルエンを留去後減圧にて乾燥を行いニトリル (III) を得た。得られたニトリルは GLC および元素分析によりその純度を確認した。定数を Table-2 に示す。

2・1・3 1,1,1-トリス (カルボキシメトキシメチル) アルカン (IV) の合成

(IV) の合成は、常法により (III) を過剰の濃塩酸と加熱加水分解させることにより得た。精製はつぎのように行った。すなわち、遊離酸をナトリウム塩とした後、無水エタノールに懸濁させ吸引ろ別を繰り返すことにより未反応のニトリル、遊離酸などを除き、ついで 1% 水溶液とし、強酸性陽イオン交換樹脂 (米国ローマアンドハース社製 CG-120) カラムを通すことにより (IV) を得た。定数を Table-3 に示す。

2・2 1,1,1-トリス [(2-カルボキシエトキシ)メチル] アルカン (VI) の合成

合成は次式に従って行った。

2・2・1 1,1,1-トリス [(2-シアノエトキシ)メチル] アルカン (V) の合成

Brunson らのペンタエリトリールのシアノエチル化の方法⁸⁾に準じて行った。すなわちかくはん機、還流冷却器および温度計を付した三つ口フラスコに 1,1,1-トリス (オキシメチル) アルカン (I) 0.5 mol, 蒸留水 83 ml および水酸化ナトリウム 5 wt% を取り、かくはん溶解し、ついでアクリロニトリル 1.65 mol を反応系温度 25°C に保ちながら、徐々に滴下し、さらに 45°C にて 7 hr, ついで 25°C にて 24 hr かくはん反応を行った。反応終了後エーテル抽出を行い、エーテル層を飽和食塩水にて中性となるまで洗浄し、無水硫酸ナトリウムにて乾燥後減圧にて精留を繰り返すことにより精製しニトリル (V) を得た。純度は GLC および元素分析に

Table-2 Physical properties, analytical data and yields of nitriles.

	R	bp(°C/mmHg)	n_D^{25}	C% (Calcd.)	H% (Calcd.)	N% (Calcd.)	Yield (%)
(III)	CH ₃	186~7/0.4	1.4552	55.89 (55.69)	6.41 (6.37)	17.41 (17.71)	37.7
	C ₂ H ₅	193~4/0.6	1.4586	57.55 (57.36)	6.80 (6.82)	16.61 (16.72)	49.8
(V)	CH ₃	201~3/0.0005	1.4562	60.30 (60.20)	7.61 (7.58)	14.83 (15.04)	69.5
	C ₂ H ₅	211~3/0.0004	1.4602	61.25 (61.42)	7.91 (7.90)	13.99 (14.32)	82.2

より確認した。定数を Table-2 に示す。

2・2・2 1,1,1-トリス [(2-カルボキシエトキシ) メチル] アルカン (VI) の合成

三塩基酸 (VI) の合成は 2・1・3 と同様にして (V) を濃塩酸で加水分解を行うことにより得た。ついで相当するナトリウム塩にして精製を行い、さらに陽イオン交換樹脂カラム (CG-120) を通すことにより (VI) を得た。定数を Table-3 に示す。

Table-3 Physical properties, analytical data and yields of tribasic acids.

RC (CH₂OCH₂COOH)₃ (IV)

RC (CH₂OCH₂CH₂COOH)₃ (II)

	R	n_D^{25}	C% (Calcd.)	H% (Calcd.)	Yield (%)
(IV)-1	CH ₃	1.4622	44.68 (44.90)	6.35 (6.17)	88.6
(IV)-2	C ₂ H ₅	1.4659	46.35 (46.75)	6.84 (6.54)	95.5
(VI)-1	CH ₃	1.4700	50.15 (50.00)	7.14 (7.19)	87.7
(VI)-2	C ₂ H ₅	1.4730	51.12 (51.42)	7.28 (7.48)	83.7

2・3 テトラキス [(2-カルボキシエトキシ) メチル] メタン (IX) の合成

テトラキス [(2-シアノエトキシ) メチル] メタン (VIII) は Bruson の行った方法⁹⁾ に準じた。すなわちかくはん機、還流冷却器および温度計を付した三つ口フラスコにペンタエリトリオール 81.6g, 蒸留水 100g, 水酸化ナトリウム 4g を取りかくはん溶解させたのち、アクリロニトリル 127.2g をゆっくり滴下し、40~50°C で 7hr かくはんを行い、さらに室温にて 24hr かくはん反応を行った。反応終了後反応液を 10% 塩酸で中和したのち、下層を蒸留水で洗浄したのち減圧にて乾燥を行い、粘ちゅうな無色シロップ状の (VIII) を収率 68.5% で得た。 n_D^{25} 1.4668, 元素分析値 C% 58.41, H% 7.00, N% 5.86 (計算値 C% 58.61, H% 6.94, N% 6.09) 合成に使用したペンタエリトリオールは試薬特級品 (イーストマンコダック社製) で、mp 250°C であった。ついで (VIII) を常法により濃塩酸で加水分解を行い、粗四塩基酸をシロップ状に得た。このものを 2・1・3 の場合と同様に相当するナトリウム塩にして精製を行い (IX) を収率 92.0% で得た。 n_D^{25} 1.4790, 元素分析値 C% 48.36, H% 6.46 (計算値 C% 48.11, H% 6.65)。

2・4 タルトロン酸 (XII), アミノメチルタルトロン酸 (XIII) および N-(メチルアミノ)メチルタルトロン酸 (XIV) の合成

合成は次式に従って行った。

マロン酸ジエチル (X) は試薬一級品 (和光純薬工業株式会社製) を減圧蒸留により精製し bp 59°C/1.0 mm Hg の留分を用いた。四酢酸鉛は Bailar, Jr. の方法⁹⁾ に従って、無水酢酸と四三酸化鉛を 60°C にて反応させることにより得た。

2・4・1 タルトロン酸 (XII) の合成

反応は大体 Bak の方法¹⁰⁾ に準じて行った。すなわちかくはん機、還流冷却器および温度計を付した三つ口フラスコに、四酢酸鉛 180g, 酢酸 200g およびマロン酸ジエチル 55g を取り、75°C に保ちかくはん反応を行った。四酢酸鉛の結晶が消失したならば、減圧にて反応液より酢酸を留去し、蒸留水 200 ml 加えよくかくはんし、ついで上層をエーテル抽出を行い、エーテル層を無水硫酸ナトリウムで乾燥後、減圧にて精留を行いアセチルタルトロン酸ジエチル (XI) を収率 74% で得た。bp 101~4°C/1.0 mmHg (文献値¹¹⁾ 114~16°C/5 mmHg) n_D^{25} 1.4258 (文献値¹¹⁾ n_D^{25} 1.4263) ついで (XI) 55.5g と 15% 塩酸 350 ml を 80°C で 1hr 加熱かくはんすることにより加水分解を行い、減圧にて塩酸およびエタノールを留去すると (XII) の白色粗結晶が得られた。このものをエーテルに懸濁させ吸引ろ別を繰り返すことにより未反応物などを除き (XII) の結晶を得た。mp 158°C (分解) (文献値 156~8°C) N.V. 929.5 (計算値 935.2) 収率 70.4%。

2・4・2 アミノメチルタルトロン酸 (XIII) の合成

Mannich らの方法¹⁰⁾ に準じて行った。すなわち (XII) 8.4g を蒸留水 7 ml に溶解し、氷冷中 28% アンモニア水を滴下することにより中和を行い、ついでこれに、別に調製した (XII) 8.4g と 37% ホルマリン 11.4g の混合溶液を加え、混合し、数日間冷蔵庫中に放置したのち、析出した結晶を吸引ろ別する。得られた粗結晶を乳ばちにてよく粉碎し、エタノールにてよく洗浄することにより (XIII) を収率 33% で得た。mp 137°C (分解) (文献値¹²⁾ 138°C) 元素分析値 C% 31.83, H% 4.70, N% 9.53 (計算値 C% 32.22, H% 4.73, N% 9.39)。

2・4・3 N-(メチルアミノ)メチルタルトロン酸 (XIV) の合成

2・4・2 と同様にして、(XII) 4.2g を蒸留水 3.5g に溶

質ともほぼ同等の洗浄力を示した。しかし本研究一例のみで、三塩基酸と四塩基酸を比較するのは困難であると思われる。タルトロン酸誘導体 (XIV), (XII) および (XIII) では、洗浄力は (XIII) > (XII) > (XIV) となった。(XII) にアミノメチル基を導入することにより、新たに水酸基とアミノ基で五員環金属キレートを作ることが考えられ、この効果により (XIII) の方が (XII) に比べていくらか洗浄力が改善されたものではないかと考えられる。N-メチル基の導入による (XIV) のビルダー作用低下に対してもキレート形成力の変化が影響しているものと考えられるが詳細は不明である。ODA とタルトロン酸 (XII) を比較すると、ODA の方がはるかにすぐれた洗浄力を示した。これら (XII) および ODA 両者とも金属イオンと五員環キレートを作ると考えられるにもかかわらず大きな差異が生じたのは、ドナー原子として水酸基の酸素とエーテルの酸素では、配位子の化学構造が大きく異なることによるものと思われ、カルシウムイオンに対する両者のキレート安定度定数 $\log K_{Ca}$ 値はそれぞれ (XII) 1.65, ODA 3.75 (文献値 3.6)¹⁾ と差が見られる。なお参考までに (IV-1) は $\log K_{Ca}$ 値 5.71 を示した注²⁾。上述のように洗浄力の変化はキレート形成力の変化と大きな関係があるのではないかと推定されるが、この点に関しては現在研究続行中であり、

後日詳細を発表する予定である。

注 2) 未発表

終わりにのぞみ、実験に御協力いただきました吉田勇人氏、吉田昇二氏、木下猛敏氏に、元素分析をお願いした本学、仲田三郎氏に、また実験材料の一部をアデカ・アーガス化学からいただいたことを付記して感謝する次第である。

(昭和 51 年 3 月 19 日受理)

文 献

- 1) H.C. Kemper, R.J. Martens, J.R. Nooi, C.E. Stubbs, *Tenside Detergents*, **12**, 47 (1975)
- 2) 阿部芳郎, 松村秀一, 飯野信二, 三浦健司, 望月 温, *油化学*, **23**, 316 (1974)
- 3) 阿部芳郎, 松村秀一, 三浦健司, 望月 温, *油化学*, **24**, 456 (1975)
- 4) M.M. Tessler, W.M. Rutenberg, *U.S. Pat.*, 3,669, 890 (1972)
- 5) D.C. Nelson, E.A. Knaggs, *U.S. Pat.*, 3,725,290 (1973)
- 6) S.P. Lingo, H.R. Henze, *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 1574 (1939)
- 7) J.J. Spurlock, H.R. Henze, *J. Org. Chem.*, **4**, 234 (1939)
- 8) H.A. Bruson, *U.S. Pat.*, 2,401,607 (1946)
- 9) J.C. Bailar, Jr., *Inorg. Syntheses*, **1**, 47 (1939)
- 10) B. Bak, *Ann.*, **537**, 286 (1939)
- 11) G.W.K. Cavill, D.H. Solomon, *J. Chem. Soc.*, **1955**, 4426
- 12) C. Mannich, D. Lammering, *Ber.*, **55**, 3504 (1922)