

양쪽성계면활성제의 유도체합성 및 계면성에 관한 연구(제3보)

—이미다졸린으로부터 유도된 카르복시화 아미드류의 합성—

노윤찬 · 김홍수* · 남기대

충북대학교 공과대학 공업화학과

*충청전문대학 화학공업과

Syntheses and Surface Active Properties of Amphoteric Surfactant(3)

—Syntheses of Carboxylated Amides from Imidazoline—

Y.C. Ro, H.S. Kim* and K.D. Nam

Dept. of Ind.Chem., Chungbuk Nat. Univ., Cheongju 360-763, Korea

*Dept. of Chem. Eng., Chungcheong Junior Colle., Cheongwon-Kun 368-890, Korea

(Received Sep. 13, 1994)

ABSTRACT

Amphoteric surfactants were synthesized by the cyclization of 1-(2-hydroxyethyl)-2-undecyl-2-imidazoline [I] with acrylic acid ethyl ester. Compound [I] was easily hydrolyzed with water, especially in the presence of a alkali, to afford amidoamines. After [I] was hydrolyzed, the reaction mixture was allowed to react with acrylic acid ethyl ester and then soapoinfied. Only sodium salts of N-(2-carboxyethyl)-N'-(2-hydroxyethyl)aminoethyl)dodecanoyl amide [III] was obtained. However, when the reacton of [I] with acrylic acid ethyl ester was carried out in the presence of water, followed by soapnification, ring cleavage of [I] occurred at 2, 3 position, different from hydrolysis of [I] where the cleavage occurred at 1, 2 position, to give sodium salts of N-[N'-(2-carboxyethyl)aminoethyl]-N-(2-hydroxyethyl)dodecanoyl amide [IV] and N-[N', N'-bis(2-carboxyethyl)aminoethyl]-N-(2-hydroxyethyl)dodecanoyl amide [V] as main products.

I. 서 론

알킬 이미다졸린과 acrylic acid ethyl ester에 의해 양쪽성계면활성제를 합성하는 방법은 오래전부터 알려져 왔다.¹⁾ 이 양쪽성계면활성제의 일반적인 구조는 이미다졸린의 1위치 질소원자가 4급화된 구조를 가지고 있는 것으로 생각되고 있으나 실제로는 양쪽성화 반응중에 이미다졸린의 고리의 개환 또는 여러종류의 부반응이 일어나 복잡한 혼합물로 이루어

져 있는 것으로 알려졌다.²⁾ 또한 알킬 이미다졸린과 acrylic acid ethyl ester의 반응에 의해 carboxyethyl화된 양쪽성계면활성제를 얻을 수 있지만 양성화의 반응조건과 생성물의 구조에 관한 계통적인 연구는 아직 이루어지지 않았다. 본 연구는 acrylic acid ethyl ester를 이용하여 1-(2-hydroxyethyl)-2-undecyl-2-imidazoline[I]의 양성화 반응을 행하고 반응생성물의 구조와 반응조건에 대하여 연구하였다.

II. 실험방법

1. 1-(2-hydroxyethyl)-2-undecyl-2-imidazoline의 합성

양쪽성 계면활성제의 출발 물질인 1-(2-hydroxyethyl)-2-undecyl-2-imidazoline은 Mannheimer³⁾의 방법을 개량하여 고급지방산과 아민을 축합 반응시켜 2몰의 물을 제거함으로써 고리화 시켰다. 즉, 2-(2-aminoethylamino)ethanol 25g(0.24 mol)과 dodecanoic acid 40g(0.2mol)을 용매없이 140℃에서 5시간, 200℃에서 4시간 동안 감압하에서 가열 탈수반응 시켰으며 50mmHg의 감압은 전 가열 과정을 통하여 지속시켰다.

얻어진 반응물을 에테르에서 3회 재결정하여 다음과 같은 화합물을 얻었다.

1-(2-hydroxyethyl)-2-undecyl-2-imidazoline[I]: 백색 고체, 녹는점 43℃, 수득량 35.8g (89.6%)

2. N-[N'-(2-hydroxyethyl)aminoethyl]dodecanoyl amide의 합성

아미드류의 출발 물질은 Harnsberger⁴⁾의 방법을 이용하여 화합물[I] 2g(0.008mol)에 물 5mL, 1N-NaOH 수용액을 소량 가하고 70℃에서 1.5시간 반응 시킨다. 이 동안 TLC에 의한 반응 생성물의 추적을 행한다. 반응 중에는 TLC에 2개의 점이 나타나지만 시간이 경과하면 R_f 값이 작은 쪽의 점이 감소하고 90분 후에는 1개의 점으로 된다. 반응 종결후 반응물을 에탄올로 재결정하여 다음의 화합물을 얻었다.

N-[N'-(2-hydroxyethyl)aminoethyl]dodecanoyl amid[II]: 백색 고체, 녹는점 115℃, 수득량 1.68g(84.2%)

3. Sodium N-[N'-(2-carboxyethyl)-N'-(2-hydroxyethyl)aminoethyl]dodecanoyl amide의 제조

Takano의 방법⁵⁾을 이용하여 화합물[I] 10g(0.04 mol)에 물 30mL, 1N-NaOH 수용액을 소량 가하고 70℃에서 1.5시간 반응시킨다. 이 반응물의 R_f 값은 화합물[II]의 R_f 값과 일치하였다. 그리고 acrylic

acid ethyl ester 4.8mL(0.04mol)을 가하고 70℃에서 2시간 반응시킨 후 물 50mL, 1N-NaOH 수용액 1.78mL을 가하고 70℃에서 1시간 반응시켰다. 반응 생성물의 TLC는 한 개의 주생성물의 점이 나타났다. 물을 제거한 후 에탄올로 재결정하여 다음과 같은 화합물을 얻었다.

Sodium N-[N'-(2-carboxyethyl)-N'-(2-hydroxyethyl)aminoethyl]dodecanoyl amid[III]: 백색 고체, 녹는점 130℃, 수득량 8.57g(85.7%).

4. Sodium N-[N'-(2-carboxyethyl)aminoethyl]-N-(2-hydroxyethyl) dodecanoyl amid의 제조

화합물[I] 10g(0.04mol)에 acrylic acid ethyl ester 4.8mL(0.04mol), 물 30mL, 1N-NaOH 수용액을 소량 가하고 70℃에서 2시간 반응시킨다. 그 후 물 50mL, 1N-NaOH 수용액을 1.78mL 가하고 70℃에서 1시간 반응시킨다. 반응물의 TLC는 주생성물 sodium N-[N'-(2-carboxyethyl)aminoethyl]-N-(2-hydroxyethyl)dodecanoyl amide[IV]의 점과 부생성물 sodium N-[N'-N'-bis(2-carboxyethyl)amino ethyl]-N-(2-hydroxyethyl)dodecanoyl amid[V]의 점이 나타난다. 반응 생성물로부터 물을 제거하고 관 크로마토그래피를 이용하여 분리 정제하여 다음과 같은 생성물 2종을 얻었다.

Sodium N-[N'-(2-carboxyethyl)aminoethyl]-N-(2-hydroxyethyl) dodecanoyl amide[IV]: 백색 고체, 녹는점 130℃, 수득량 8.77g(87.7%).

Sodium N-[N', N'-bis(2-carboxyethyl)aminoethyl]-N-(2-hydroxyethyl)dodecanoyl amide[V]: 백색 고체, 녹는점 135℃, 수득량 0.92g (9.2%).

5. Sodium N-[N'-(2-carboxyethoxyethyl)-N'-(2-carboxyethyl)aminoethyl]dodecanoyl amide의 제조

화합물[I] 10g(0.04mol)을 가열하여 녹이고 acrylic acid ethyl ester 4.8mL(0.04mol)을 가하여 70℃에서 4시간 반응시킨 후 물 50mL를 가하여 70℃에서 1.5시간 반응시킨다. 다시 acrylic acid ethyl ester 4.8mL(0.04mol)를 가하고 70℃에서 2시간 반

응시킨 후 1N-NaOH 수용액을 1.78ml 가하고 70°C에서 1시간 반응시킨다. 물을 제거한 생성물을 에탄올로 재결정하여 다음과 같은 화합물을 얻었다.

Sodium N-[N'-N'-bis(2-carboxy-ethyl)-N'-(2-carboxy-ethyl)dodecanoyl amid[V] : 백색 고체, 녹는점 140°C, 수득량 8.49g(84.9%).

6. 반응생성물의 분리 및 구조확인

1) 크로마토그래피

E. Merck 제 DC - Plastikfolien(Kieselgel 60 F₂₅₄, 0.2mm) 얇은 판(3×14cm)을 60°C에서 1시간 동안 활성화시킨 다음 실리카겔을 넣어 둔 제습기내에 보관하여 사용하였다. 정제한 시료는 60% 에탄올 용액에 3% 농도로 용해한 다음 모세관으로 취하여 얇은 막 크로마토그래피(TLC) 판의 하단에서 20mm되는 곳에 점적하였다. 전개 용매는 n-propanol-chloroform-methanol-ammonia water(10:10:5:4, v/v)의 혼합 용매를 사용하였다. 전개조에서 100~120mm 높이까지 실온에서 전개한 후 박막판을 열풍 건조하고 박막판을 UV 및 요오드로 발색 처리하여 생성물을 확인하였으며 이때 발색된 점들로부터 R_f 값을 환산하였다.

Hanahan 등의 방법⁶⁾에 따라 관 크로마토그래피를 이용하여 순수한 물질로 분리하였다. 즉 24×600mm pyrex 유리관에 500mm까지 Kieselgel 60G (0.063~0.200mm, 70~230mesh)를 100ml의 클로로포름에 혼탁시켜 충진시키고 각각의 반응 생성물에 대하여 5% 용액으로 만들어 10ml를 가하고 실온에서 n-propanol-chloroform-methanol-ammonia water(10:10:5:4, v/v)의 혼합 용매를 이동상으로 하여 분리하였다.

이때 이동상의 유속은 5ml/min로 하였고 10ml씩

을 분할하여 얻은 화합물에 대하여 얇은 막 크로마토그래피를 행하여 순수한 화합물을 확인하였다.

2) 자외선, 적외선 및 수소핵자기공명 스펙트라

1)의 방법으로 순수하게 분리 정제한 6종의 화합물에 대한 자외선 스펙트라를 Kontron Uvikon-860 자외선 분광광도기를 사용하여 얻었고 적외선 스펙트럼을 Jasco IR report-100 적외선 분광광도기를 사용하여 얻었으며 ¹H NMR 스펙트럼은 Varian Gemini-200 MHz를 사용하여 TMS를 표준물질로 하여 얻었다.

III. 실험결과 및 고찰

1. 합성결과

1) 1-(2-hydroxyethyl)-2-undecyl-2-imidazoline

출발 물질인 알킬이미다졸린[I]의 합성은 항상 부산물의 생성이 수반된다. 지방산과 2-(2-aminoethylamino)ethanol의 갑작스런 180°C로의 가열은 부산물인 디아미드의 생성을 촉진시켜 5~10%의 디아미드 함량을 보였다. 지방산 대신 메틸 에스테르류가 사용되었을 때는 sodium methoxide와 같은 알칼리 촉매를 사용하지 않으면 아민과의 반응이 거의 일어나지 않으며 이러한 조건하에서는 40% 이상의 디아미드를 생성하는 것으로 알려졌다. 이미다졸린의 고리화 반응은 Fig. 1에서와 같이 2단계로 진행되는데 첫번째 축합반응은 아미드를 생성하며 이것을 180°C 이상으로 반응시키면 다시 축합되어 이미다졸린을 만든다. 이러한 고리화 반응은 Fig. 2에 나타난 바와 같이 IR로 확인이 가능하다. 아민의 피크는 1560, 1630에서 나타나고 이미다졸린의 특성 피크는 1600에서 강한 단일 피크로 나타난다. 아민의 부산물

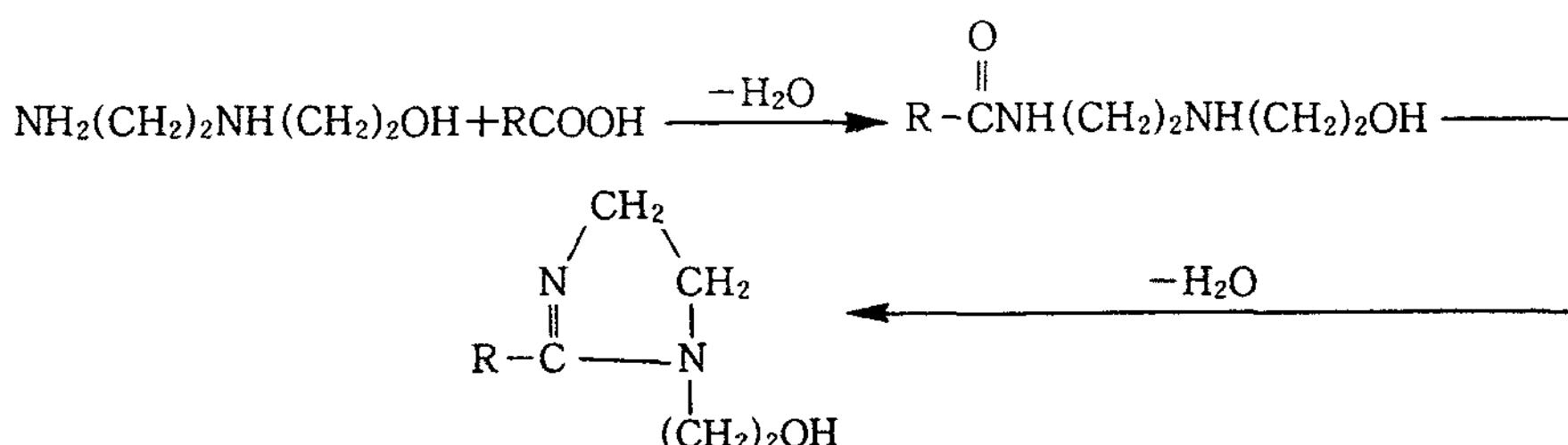


Fig. 1. The overall course of cyclization.

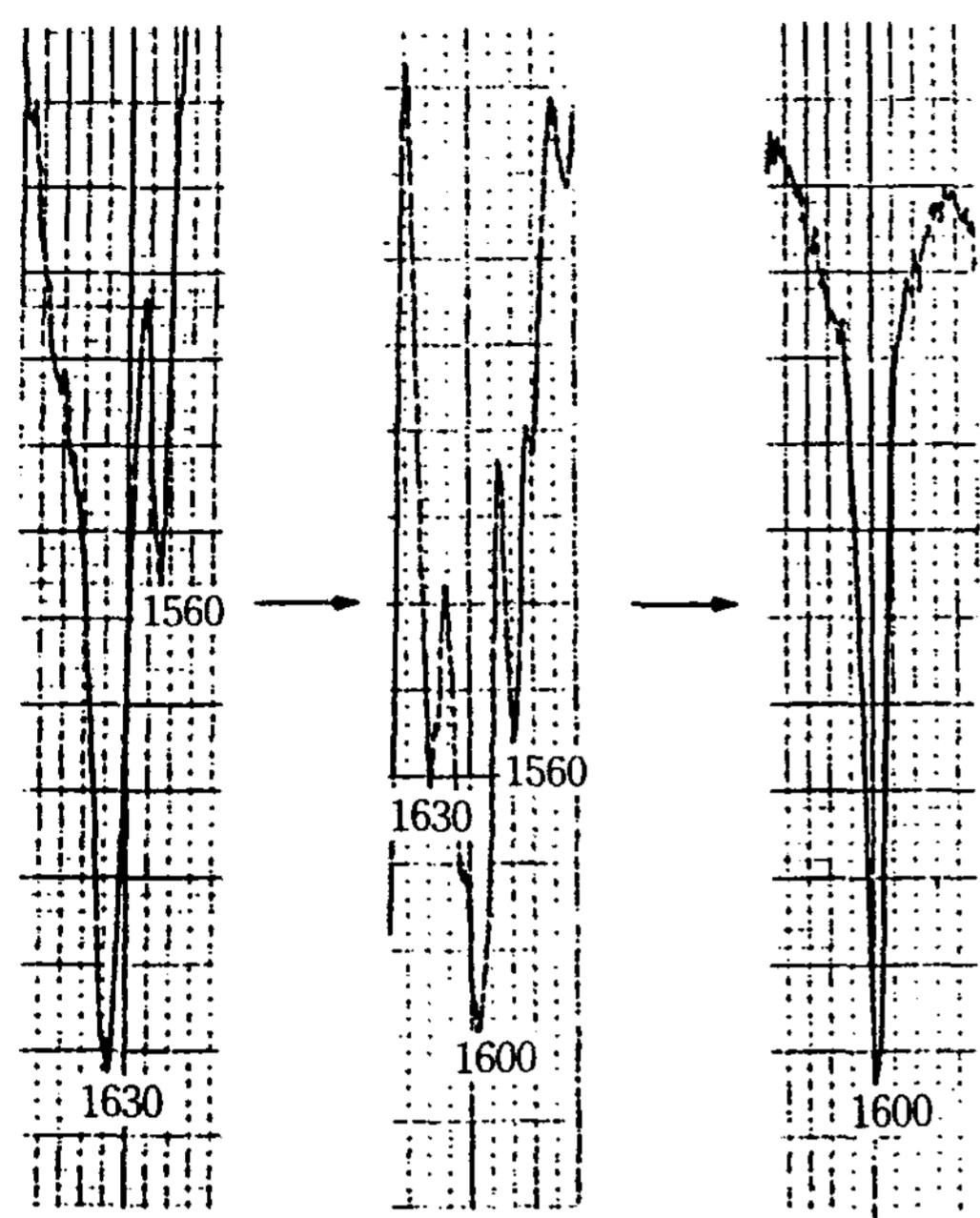


Fig. 2. Progress of cyclization.

인 디아미드의 생성을 최소화하기 위하여 $N-[N'-(2\text{-hydroxyethyl})\text{aminoethyl}]undecyl\ amide$ 를 생성하는 온도인 140°C 에서 충분한 시간을 준 후 서서히 180°C 로 온도를 올려 고리화반응을 시켜 수득율 $80\sim90\%$ 로 얻었다.

2) 카르복시화 아미드류

알킬이미다졸린[I]은 산성에서는 염을 형성하여 이미다졸린 고리가 안전하게 보존되지만 염기에서는 물이 존재하면 쉽게 가수분해되어 이미다졸린 고리의 1, 2-위치가 선택적으로 개환되어 카르복시화 아미드[II]가 된다. 이미다졸린의 수용액은 약 pH 10을 나타내고 이 자체가 알칼리성으로 실온에서도 이미다졸린의 개환 반응이 진행된다. 알칼리 존재하에서 화합물[I]의 가수분해 생성물을 TLC로 추적한 Fig. 3과 같이 반응 초기에는 미반응 화합물[I] 및 1, 2-위치 개환 물과 소량의 2, 3-위치 개환된 화합물이 확인되지만 시간이 경과하면 완전히 화합물[II]의 점만 나타난다. 이 결과로부터 화합물[I]의 가수분해는 고리의 1, 2-위치에서 일어나고 2, 3-위치에서도 약간 일어나지만 염기에 의하여 화합물[II]로 전위되기 때문에 단일 생성물을 얻는 것으로

생각된다. 화합물[I]에 소량의 염기를 가하여 가수분해한 후 과잉량의 acrylic acid ethyl ester와 70°C 에서 2시간 반응시킨 후 알칼리로 처리하면 화합물[III]이 단일 성분으로 얻어졌다. 더우기 가수분해 후 더욱 많은 량의 acrylic acid ethyl ester를 사용하여 70°C 에서 6시간 반응시켜도 반응 생성물로서 화합물[III]이 얻어졌다. 따라서 이러한 반응 조건에서는 화합물[II]의 아미노기가 선택적으로 acrylic acid ethyl ester에 부가되고 히드록시기의 부가는 일어나지 않는 것으로 생각된다. 화합물[I]에 대하여 acrylic acid ethyl ester의 몰비를 증가시켜 반응시키면 Fig. 4에서 보는 바와 같이 화합물[V]의 양이 증가되어 나타난다. 이와 같이 acrylic acid ethyl ester와 물을 동시에 반응시켰을 때 화합물[I] 고리의 개환 위치는 정상적인 가수분해와는 달리 2, 3-위치에서 선택적으로 일어난다. 이것은 acrylic acid ethyl ester의 부가 반응이 화합물[I]이 가수분해된 후에 일어나지 않고 고리의 개환이 일어나기 전에 acrylic acid ethyl ester가 부가되고 다음으로 개환이 일어나는 것을 나타낸다. 2, 3-위치에서 개환이 일어나는 것은 1과 3위치의 치환기와 2위치의 알킬기와의 입체적 반발의 차이에 의한 것으로 생각된다.

그리고 물이 없는 경우에 있어서의 가수분해 즉, 화합물[I]과 1.2배 몰의 acrylic acid ethyl ester를

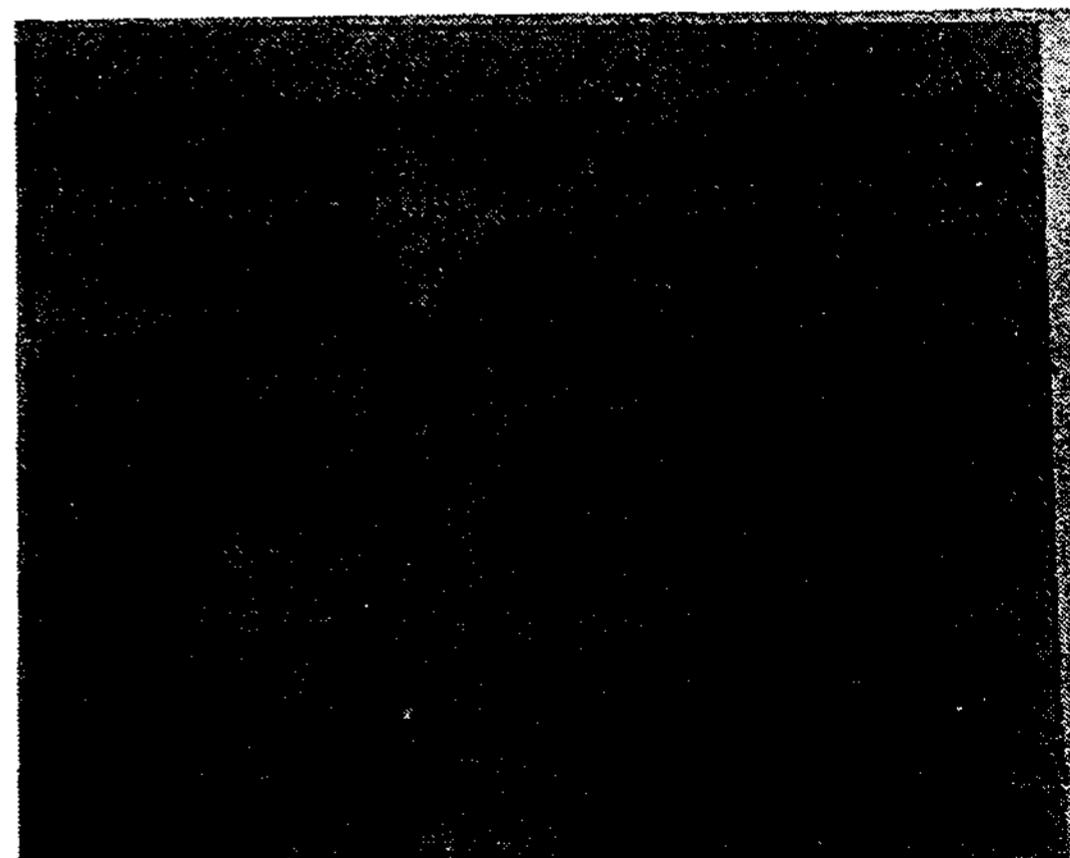


Fig. 3. Thin layer chromatogram on hydrolysis of 1-(2-hydroxy ethyl)-2-undecyl-2-imidazoline [I].

Developer : 1-propanol : Chloroform : Methanol : Ammonia water ($10:10:5:4$, v/v)

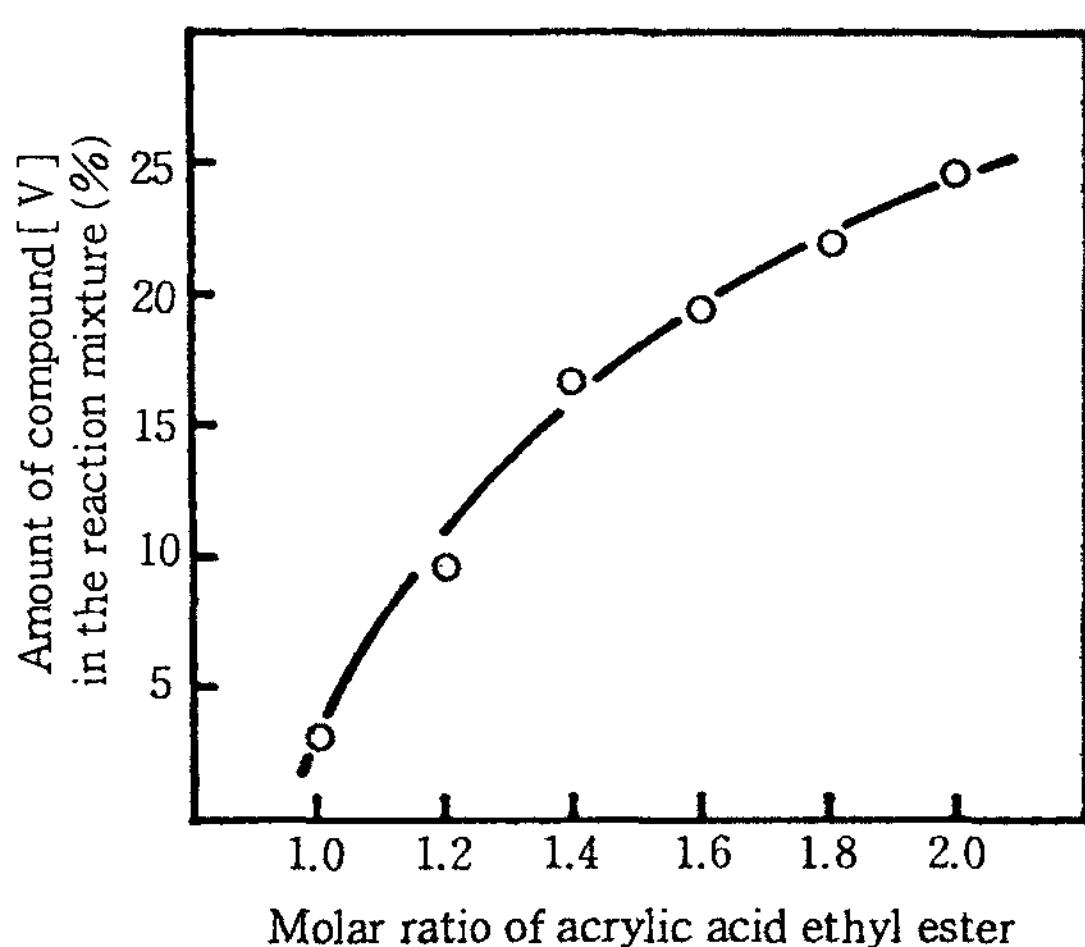


Fig. 4. Relation between the amount of compound [V] in the reaction mixture and molar ratio of acrylic acid ethyl ester to imidazoline.

70°C에서 4시간 반응시킨 후 알칼리로 처리하면 주생성물은 sodium N-[N'-(2-carboxyethoxyethyl)aminoethyl]dodecanoyl amide가 얻어진다.

화합물[I]과 acrylic acid ethyl ester 반응에 관하여 시간에 따른 반응 혼합물의 생성량의 비율은 이미다졸린 고리의 존재를 나타내는 230nm UV흡광도의 변화를 조사하여 보면 물의 존재하에서는 생성량의 비율의 변화에 따라 이미다졸린고리는 감소하고 부가와 개환이 일어나는 것에 반하여 물이 없는 경우는 생성비율의 변화에 대하여 이미다졸린고리는 거의 유지되고 부가 반응에 따라서 개환은 일어나지 않는 것을 알 수 있다. 그리고 이와 같은 반응에 있어서는 이미다졸린의 히드록시기에 acrylic acid ethyl ester가 부가되어 에테르화된 이미다졸린이 생성되고 다음으로 알카리 처리에 의하여 1, 2-위치가 개환된 화합물이 생성되는 것으로 생각된다. 그러나 물이 없는 경우는 히드록시기의 부가 반응이 물에 의한 아미노기의 부가 반응에 비하여 현저하게 떨어진다. 물이 없는 반응에서 얻어진 화합물에 1.2배 물의 acrylic acid ethyl ester와 반응시키면 이차 아민에 부가된 형태의 화합물[VI]이 된다. 또한 acrylic acid ethyl ester에 의한 화합물[I]의 양성화 반응은 이미다졸린고리가 개환된 아미드구조의 생성물을 만들고 반응 조건 특히 물의 영향에 의해 다른 종류의 화

합물이 얻어지는 것을 알 수 있다.

2. 분석결과

1) 얇은막 크로마토그래피(TLC)

본 연구에서 합성한 화합물을 관 크로마토그래피를 이용하여 분리한 것을 얇은막 크로마토그래피를 행한 결과 대체로 하나의 반점이 나타남을 확인할 수 있었고 이로부터 반응 최종 생성물의 분리가 잘 되었음을 확인하였다. Table 1에서 보는 바와 같이 이들 모두가 전반적으로 전개 용매 n-propanol-chloroform-methanol-ammonia water(10:10:5:4, v/v)에서 분리능이 양호하였다.

Table 1. Results of thin layer chromatography of the amphoteric surfactants derived from imidazoline

Comp'd	Mp (°C)	Yield (%)	R _f × 100
I	43	89.6	73
II	115	84.2	66
III	130	85.7	68
IV	130	87.7	61
VI	140	84.9	59

2) 자외선 스펙트라

합성한 화합물들 중 알킬 이미다졸린은 230nm에서 비교적 얇은 단일 흡수대를 나타내었고 아미드류는 알킬 이미다졸린보다 30~40nm 낮은 파장인 190~200nm에서 좁은 단일 흡수대를 보였다. 이것으로 230nm의 흡수 피크가 이미다졸린 고리의 특성 피트임을 알 수 있으며 개환된 형태의 아미드류는 고리를 그대로 유지할 때보다 30~40nm 낮은 파장으로 이동됨을 알 수 있다. 6종의 화합물에 대한 자외선스펙트라 결과를 Table 2에 나타내었으며 Fig. 5, 6에 스펙트럼을 일부 제시하였다.

3) 적외선 스펙트라

합성한 6종의 화합물에 대한 적외선 스펙트럼 일부를 Fig. 7, 8에 제시하였으며 스펙트럼의 결과를 Table 3에 일괄 표시하였다. 이것으로부터 합성에 의해 생긴 작용기 -C=N-, -NH-, >C=O의 존재를 확인하였다. 이미다졸린으로부터 유도한 계면활성제들은 알킬기와 아미드로 구성되어 있기 때문

Table 2. UV spectra analytical data of amphoteric surfactants derived from imidazoline

Comp'd	Solvent	λ_{max} (nm)	Shape
I	Ethanol	230	Broad
II	-	208	Sharp
III	Water	189	Sharp
IV	-	203	Sharp
V	-	192	Sharp
VI	-	187	Sharp

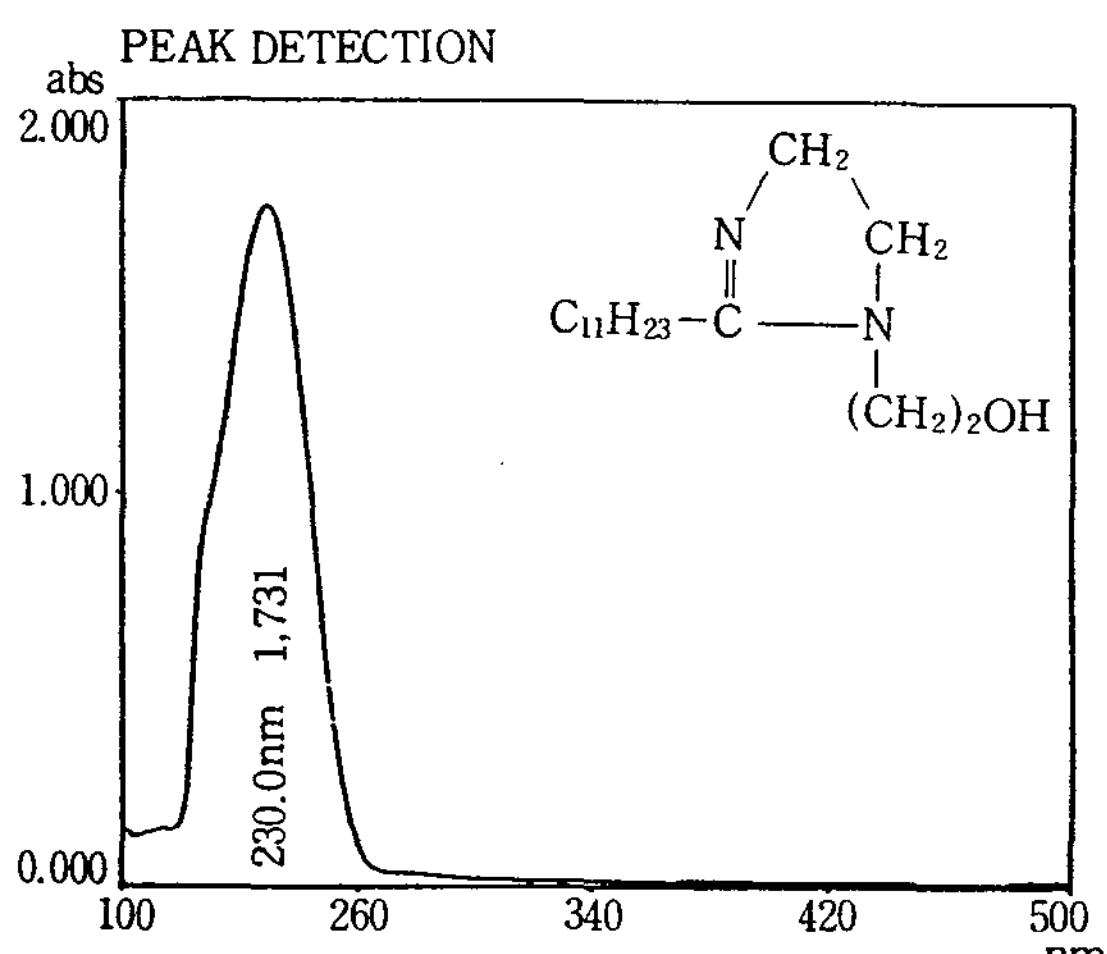


Fig. 5. UV Spectrum of 1-(2-hydroxyethyl)-2-undecyl-2-imidazoline [I].

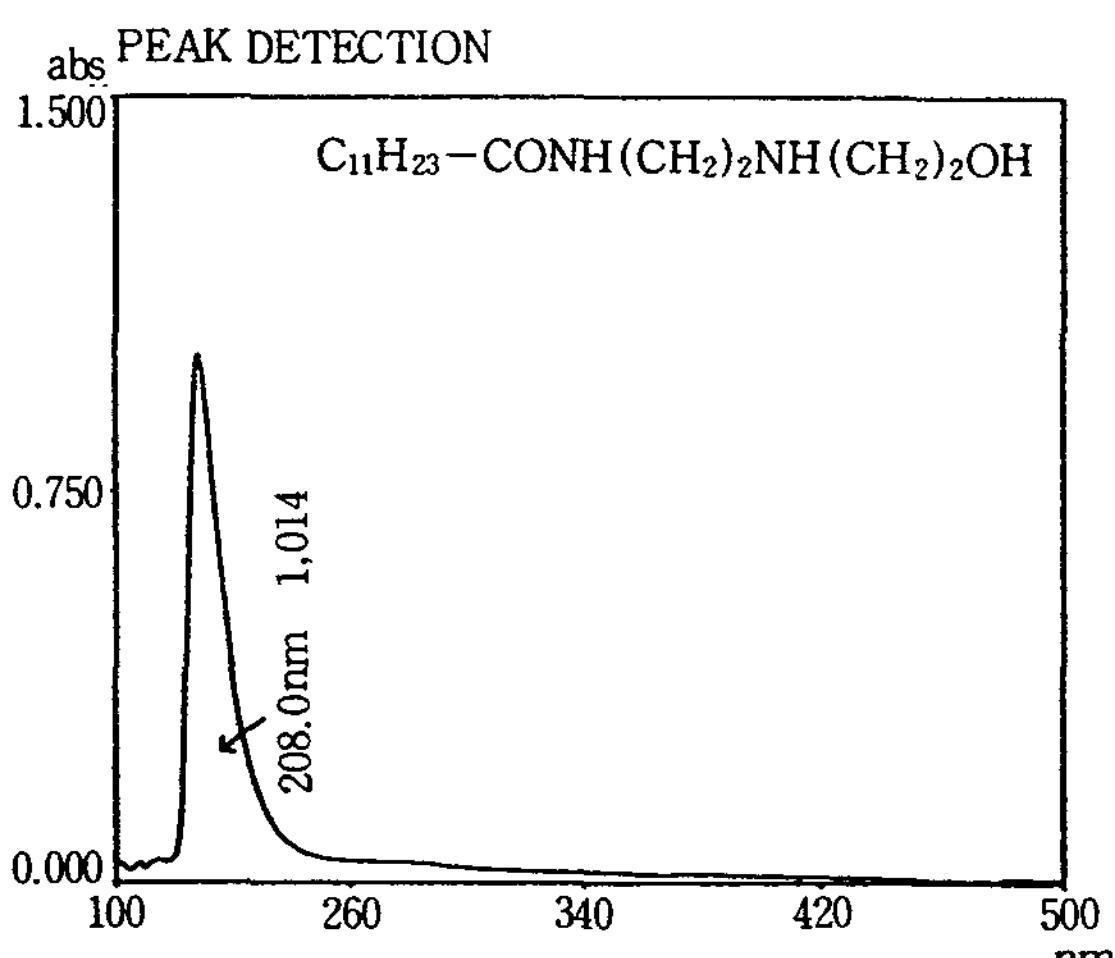


Fig. 6. UV Spectrum of N-[N'-(2-hydroxyethyl)aminoethyl]dodecanoyl amido [II].

에 적외선 스펙트럼을 행함에 있어 이미다졸린 화합물의 흡수로서 가장 특징적인 $-\text{C}=\text{N}-$ 기는 화합물에 따라 그 강도가 다양하지만 $-\text{C}=\text{C}-$ 기의 강도보다 크며 이미다졸린 화합물에서는 1600cm^{-1} 에서 stretching에 의한 강한 흡수가 나타난다. 아미드에서 $\text{N}-\text{H}$ stretching은 $3500\sim 3300\text{cm}^{-1}$ 의 범위에서 일어난다. 1차 아민은 3200cm^{-1} 근처에서 $\text{N}-\text{H}$ stretching에 의한 작은 흡수가 일어나며, $\text{N}-\text{H}$ bending의 형태는 $1640\sim 1560\text{cm}^{-1}$ 에서 보통 또는 강한 강도로 나타난다. 2차 아민의 $\text{N}-\text{H}$ stretching

Table 3. Infrared absorption bands of amphoteric surfactants derived from imidazoline

Com'd.	Functional group(cm^{-1})			
	$-\text{C}=\text{N}-$	$-\text{NH}-$ Bend	$-\text{NH}-$ Stretch	$>\text{C}=\text{O}$
I	1600 s	-	-	-
II	-	1550 w	3300 m	1640 s
III	-	1440 w	3400 m	1560 s
IV	-	1460 w	3300 m	1640 s
V	-	1440 w	3400 m	1580 m
VI	-	1420 w	3400 m	1560 s

s : strong, m : medium, w : weak

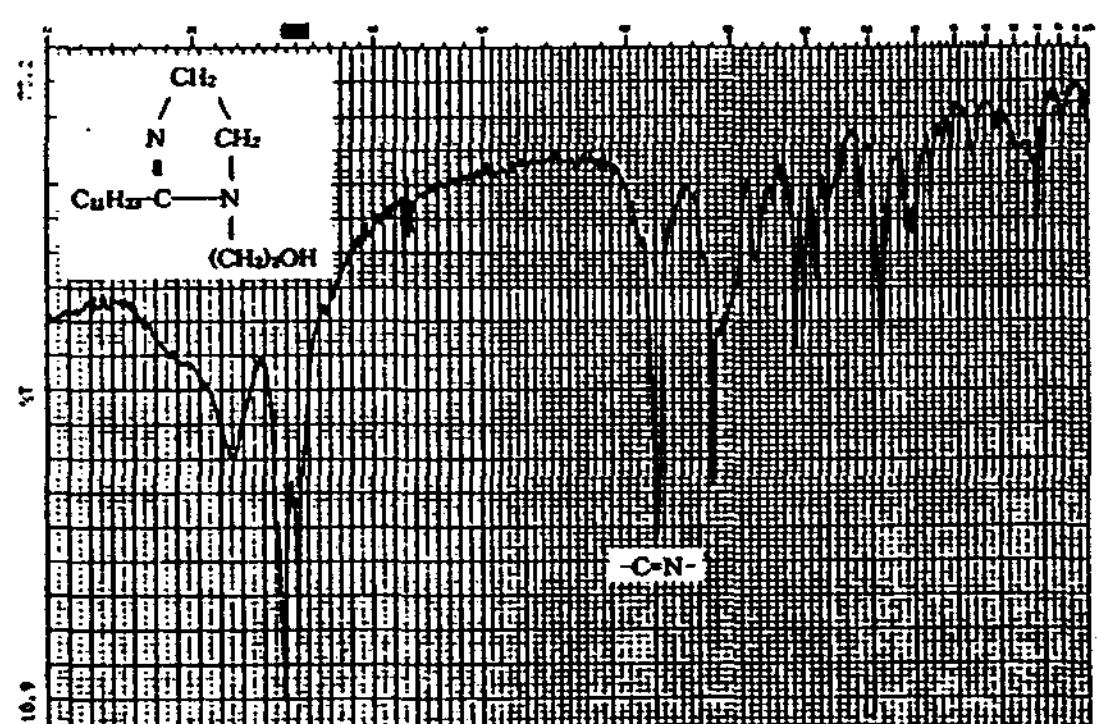


Fig. 7. IR Spectrum of 1-(2-hydroxyethyl)-2-undecyl-2-imidazoline [I].

은 $3500\sim3100\text{cm}^{-1}$ 에서 한 개의 흡수대와 1500cm^{-1} 에서 bending에 의한 약한 흡수띠가 나타난다.

4) 수소 핵자기공명 스펙트라

합성한 6종의 화합물에 대한 각각의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼을 Fig. 9~14에 제시하였다. 공통으로 관측되는 $\delta=0.8\sim0.9$ 범위의 신호는 고급 지방산의 말단 메틸기 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}_2-$ 에 해당된다. 신호의 형태는 메틸기의 수소가 인접 메틸기와 커플링되어 3중선으로 나타난다. $\delta=1.2\sim1.7$ 범위의 신호는 장쇄메틸기 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}_2-$ 의 신호로 이들 메틸렌은 화학적 이동이 거의 변화하지 않은 단일 선으로 나타나며 각 화학적 이동에서 관측되는 면적 비는 장쇄 메틸렌의 수소 수에 비례한다.

$-\text{CONH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 의 경우 인접 CH_2 기와 커플링하므로 NH 수소의 교환이 전혀 없다. 따라서 인접 CH_2 기의 수소는 두 번째 CH_2 기의 두 개의 수소와 NH에 의해 4중으로 분열된다. 그러나 $\delta=6.1\sim6.2$ 범위의 NH 공명은 폭이 넓어지고 NH 공명을 3중으로 만들어야 하는 $\text{NH}-\text{CH}_2$ 커플링이 나타나지 않는다. 이것은 nuclear quadrupole broadening에 의한 것이 분명하다. 아미드를 분석할 때 아미드 질소에 결합된 관능기들이 종종 자기적 비등가로 발견된다는 사실에 유의해야 한다.

수소 핵자기 스펙트라에서 볼 수 있듯이 각 화합물에 대한 화학적 이동의 강도의 비율은 각 화합물의 수소 원자 수의 분포를 알 수 있으며 목적한 화합물이 생성된 것을 확인할 수 있다.

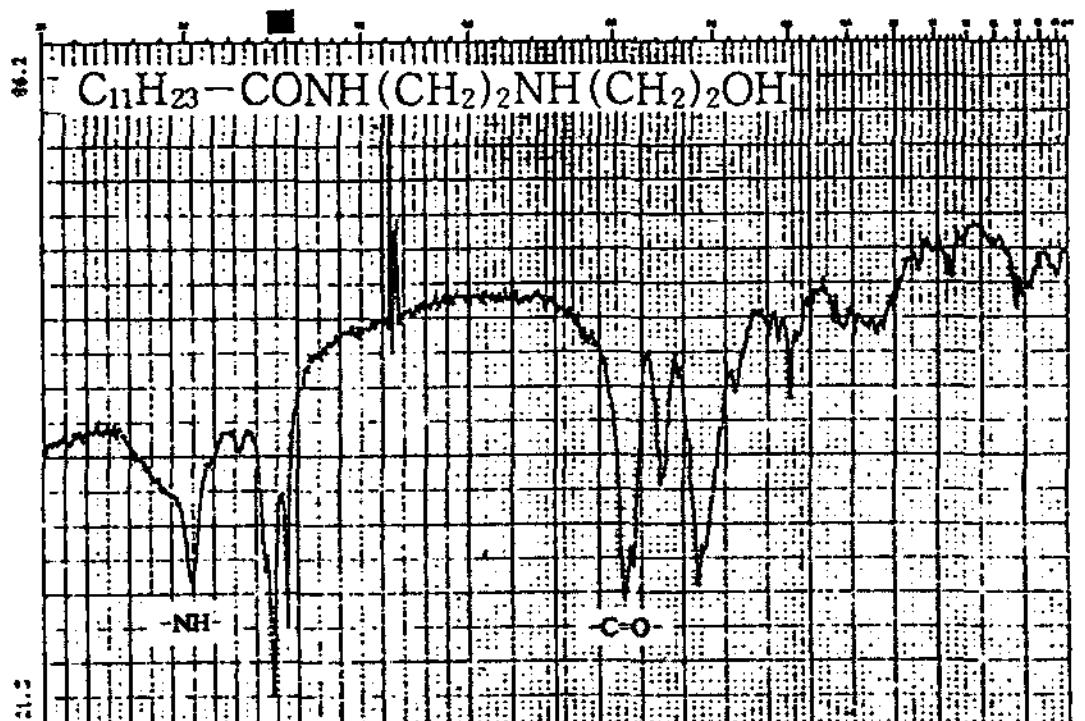


Fig. 8. IR Spectrum of $\text{N}-(\text{N}'-(2\text{-hydroxy ethyl})\text{ amino ethyl})\text{dodecanoyl amide[II]}$.

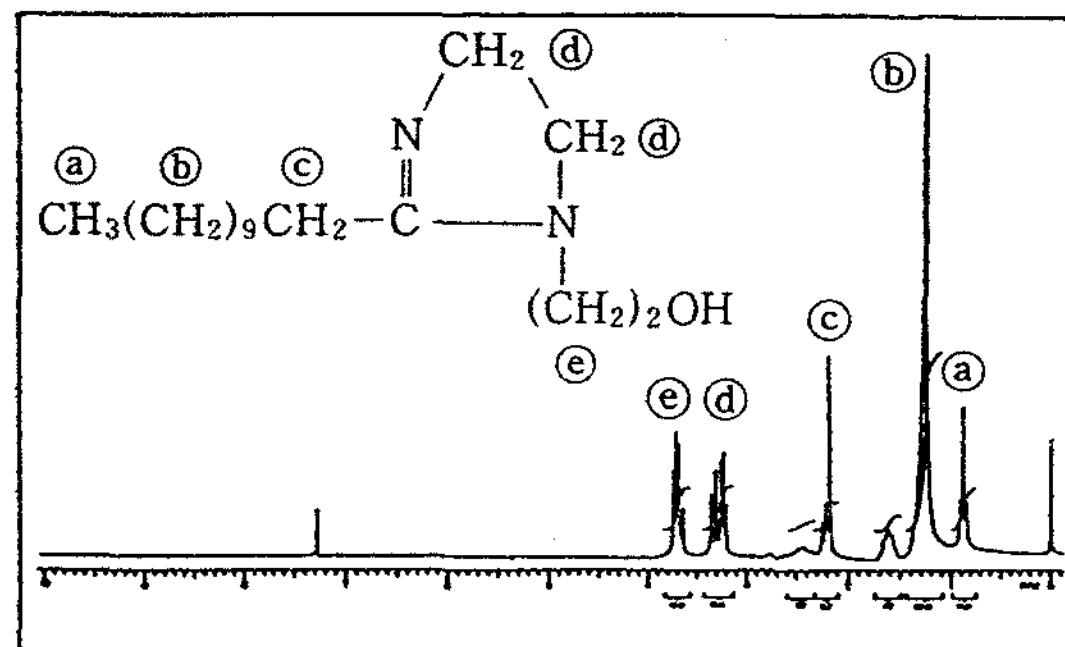


Fig. 9. $^1\text{H-NMR}$ Spectrum of $1-(2\text{-hydroxy ethyl})-2\text{-undecyl-2-imidazoline[I]}$.

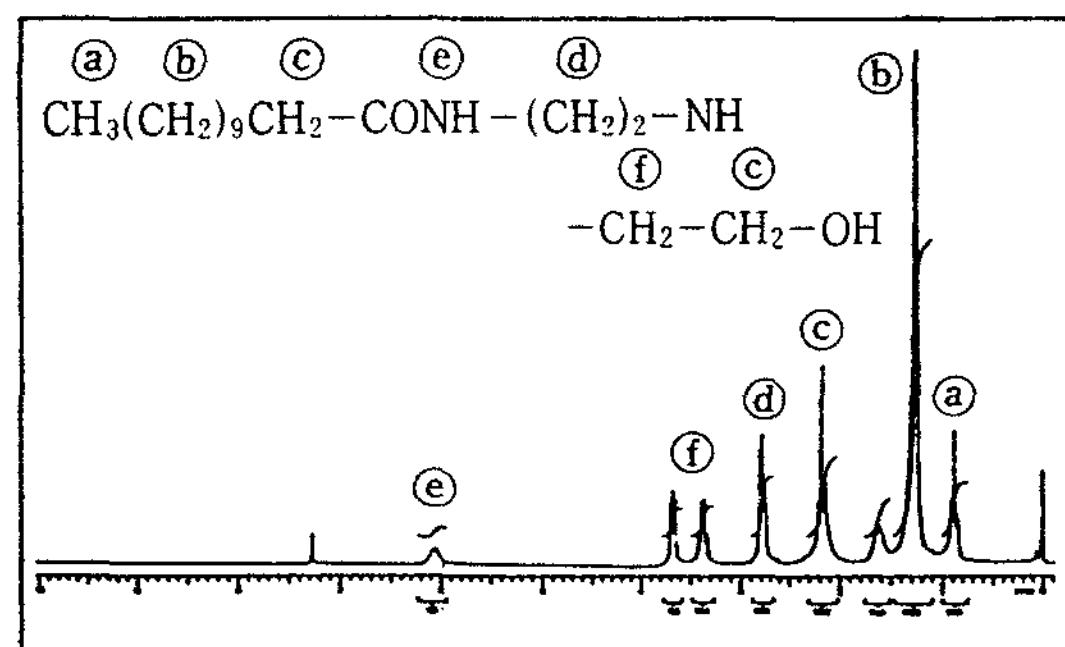


Fig. 10. $^1\text{H-NMR}$ Spectrum of $\text{N}-(\text{N}'-(2\text{-hydroxy ethyl})\text{ amino ethyl})\text{dodecanoyl amide[II]}$.

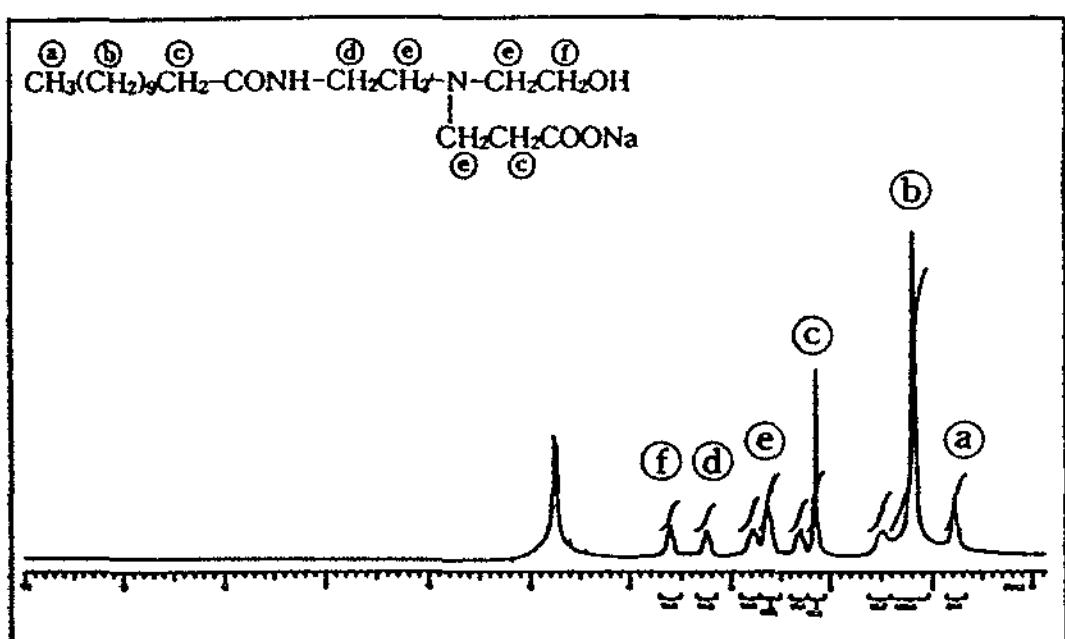


Fig. 11. $^1\text{H-NMR}$ Spectrum of sodium $\text{N}-(\text{N}'-(2\text{-carboxyethyl})-\text{N}'-(2\text{-hydroxyethyl})\text{amino ethyl})\text{dodecanoyl amide[III]}$.

IV. 결 론

알킬 이미다졸린과 acrylic acid ethyl ester의 반응에 의해 carboxyethyl화된 양쪽성계면활성제 4종

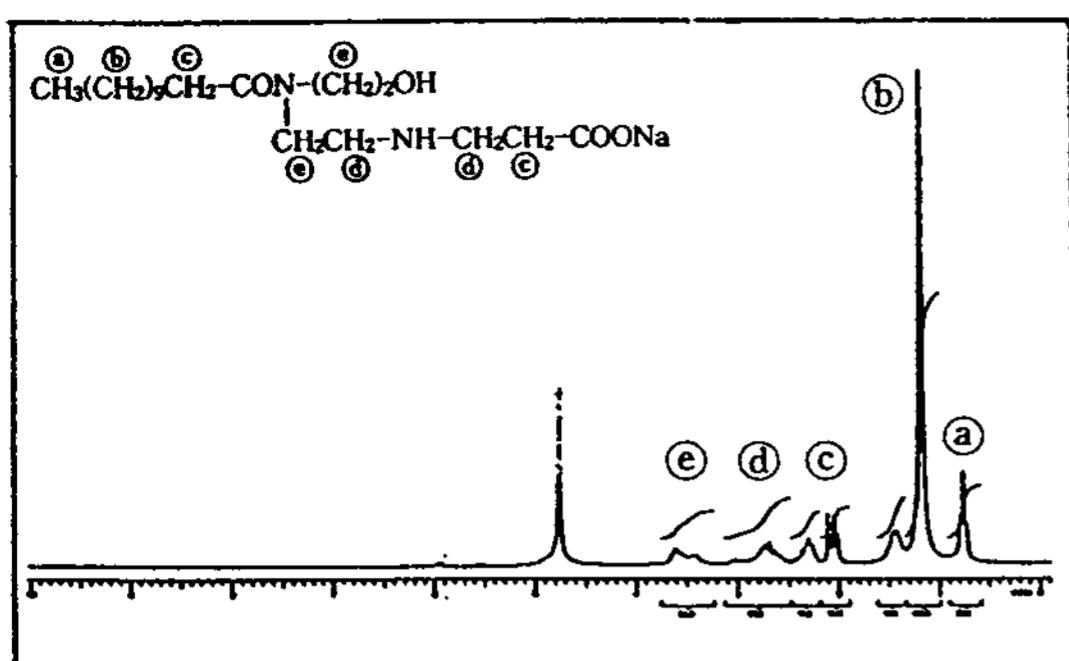


Fig. 12. ^1H -NMR Spectrum of sodium N-[N'-(2-carboxyethyl)aminoethyl]-N-(2-hydroxyethyl)dodecanoyl amide[IV].

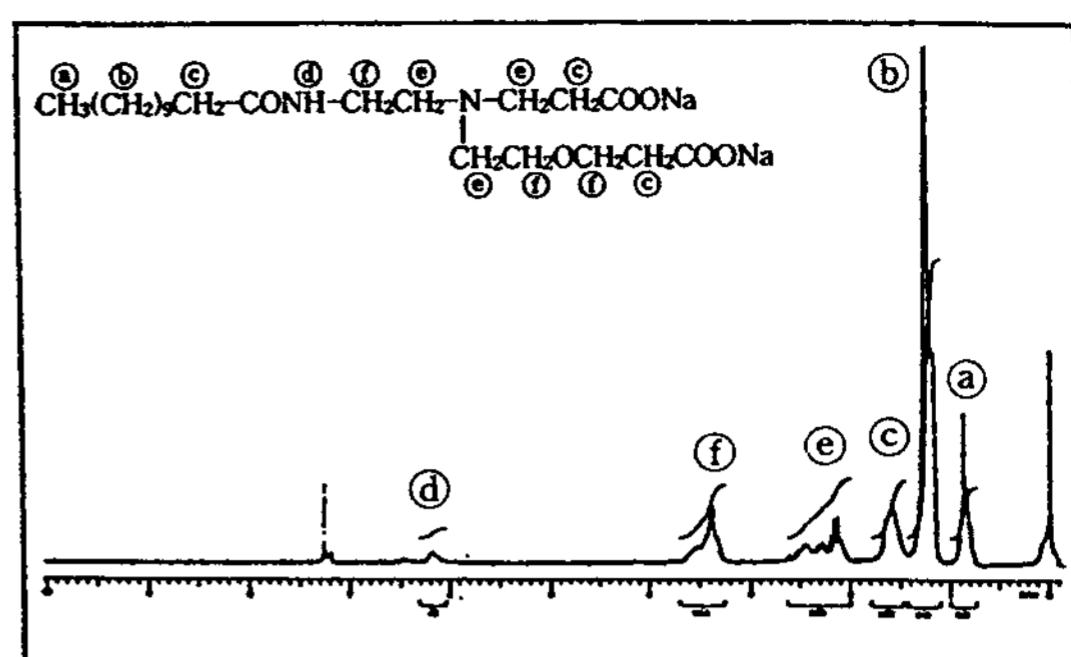


Fig. 14. ^1H -NMR Spectrum of sodium N-[N'-(2-carboxyethyl)-N'-(2-carboxyethoxyethyl)aminoethyl]dodecanoyl amide[VI].

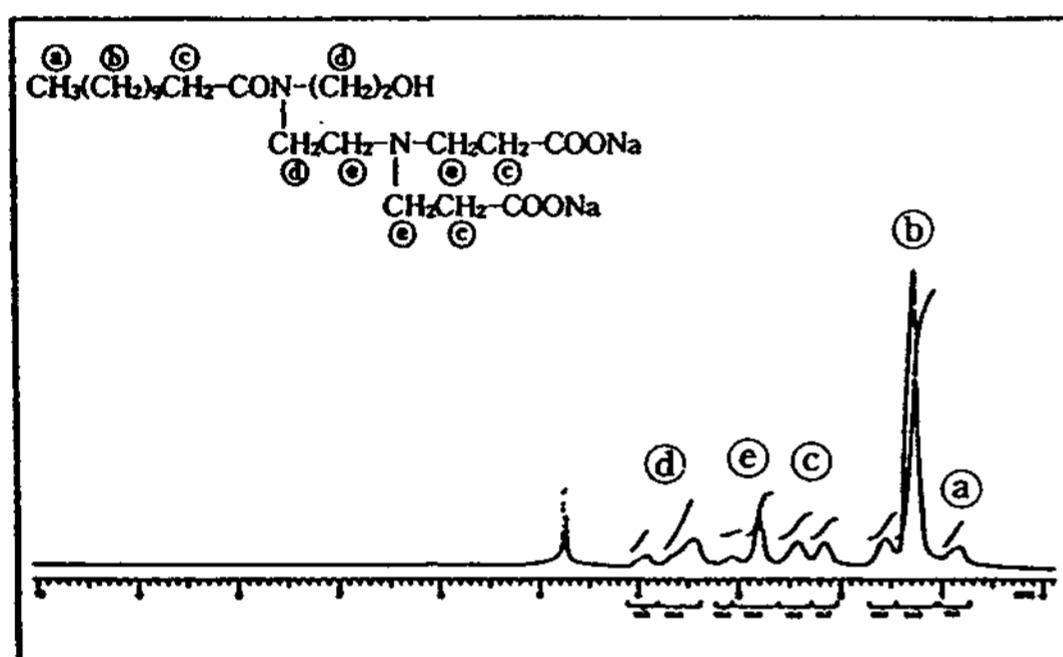


Fig. 13. ^1H -NMR Spectrum of sodium N-[N', N'-bis(2-carboxyethyl)aminoethyl]-N-(2-hydroxyethyl)dodecanoyl amide[V].

을 합성하였으며 이들 화합물에 대한 합성 및 분석 결과는 다음과 같다.

1. 알칼리 존재 하에서 1-(2-hydroxyethyl)-2-undecyl-2-imidazoline[I]의 가수분해는 고리의 1, 2-위치에서 일어나고 2, 3-위치에서도 약간 일어나지만 염기에 의하여 화합물 N-[N'-(2-hydroxyethyl)aminoethyl]dodecanoyl amide[II]로 전위되어 단일 생성물을 얻는 것으로 나타났다.

2. 1-(2-hydroxyethyl)-2-undecyl-2-imida-

zoline[I]과 acrylic acid ethyl ester 및 물을 동시에 반응시켰을 때는 가수분해가 1과 3위치의 치환기와 2위치의 알킬기와의 입체적 반발의 차이에 의해 2, 3-위치에서 선택적으로 일어난다.

3. 물이 없는 경우에 있어서의 부가 반응은 이미다졸린의 히드록시기에 acrylic acid ethyl ester가 부가되어 개환되지 않은 에테르화된 이미다졸린이 생성되고 다음으로 알카리 처리에 의하여 1, 2-위치가 개환된 화합물이 생성된다.

문 헌

- 1) H.S. Mannheimer, U.S. Pat., 2, 773, 068(1956)
- 2) M. Block *et al.*, *Fette. Seifen. Anstrichm.*, 73, 175(1971)
- 3) H.S. Mannheimer, U.S. Pat. 2, 528, 378(1950).
- 4) B.G. Harnsberger and J.L. Riebsomer, *J. Heterocyclic Chem.*, 1, 188(1964)
- 5) S. Takano and K. Tsuji, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 10(10), 1798(1983)
- 6) R.J. Hanahan, *J. Bio. Chem.*, 228, 685(1957)