

Grenzflächenaktive Polyhydroxylverbindungen. III¹⁾

Über Umsetzungen von Saccharose mit n-Alkylisocyanaten

Von H. BERTSCH, E. ULSPERGER, W. GERHARDT²⁾ und M. BOCK

Mit 2 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Es wird über ein Verfahren zur Darstellung von langkettigen N-n-Alkyl-carbaminsäure-estern der Saccharose berichtet. Reaktionsbedingungen werden ermittelt und Eigenschaften von Saccharose-N-n-octyl- und N-n-dodecyl-carbaminsäure-mono-estern (Isomerengemische) beschrieben³⁾.

In Weiterführung der Arbeiten¹⁾⁴⁾ über nichtionogene, grenzflächenaktive Verbindungen soll im folgenden über die Umsetzungen von Saccharose mit n-Alkylisocyanaten berichtet werden.

Saccharose mit ihren 8 reaktionsfähigen Hydroxylgruppen erscheint als hydrophile Komponente bei der Herstellung nichtionogener grenzflächenaktiver Verbindungen für ein brauchbares technisches Verfahren besonders geeignet, da sie handelsüblich in außerordentlich hohem Reinheitsgrad für die Weiterverarbeitung hergestellt werden kann und sehr billig ist. Ihre Jahresproduktion in der Welt beziffert sich auf etwa 40 Mill. Tonnen und wird durch internationale Vereinbarungen überwacht und reguliert, um eine Überschwemmung des Marktes mit überschüssigem Zucker zu verhindern. Auch ließe sich auf Grund der vorhandenen Anbaumöglichkeiten die Erzeugung von Zucker noch verdoppeln oder verdreifachen, falls der Bedarf für die chemische Industrie beträchtlich anwachsen sollte. Die Isocyanate haben in den letzten 2 Jahrzehnten eine außerordentlich große Bedeutung erlangt. Es sind technische Verfahren entwickelt worden, die es erlauben, sie in aus-

¹⁾ II. Mitteilung: E. ULSPERGER, M. BOCK u. A. GRADEL, *Fette-Seifen-Anstrichmittel* **60**, 819 (1958).

²⁾ Teil der Dissertat. W. GERHARDT, Leipzig 1960.

³⁾ D. P. angem. 4. 3. 1957.

⁴⁾ I. Mitteilung: E. ULSPERGER, *Seifen-Öle-Fette-Wachse* **26**, 777 (1957).

reichenden Mengen zur Verfügung zu stellen⁵⁾. Bei unseren Synthesen werden n-Alkylisocyanate der Kettenlänge C₈–C₁₄ verwendet, die uns als hydrophobe Bausteine besonders gut geeignet erscheinen.

Was die Umsetzung der Saccharose mit Isocyanaten betrifft, hat H. TESSMER⁶⁾ wahrscheinlich als erster im Jahre 1885 zwecks Charakterisierung von Kohlenhydraten diesbezügliche Versuche unternommen. Nähere Einzelheiten über diese ergebnislos verlaufenen Arbeiten werden nicht mitgeteilt. In neuerer Zeit haben H. BREDERECK und Mitarbeiter⁷⁾ im Zusammenhang mit Strukturaufklärungen, partiell acetylierte Saccharosen mit Azobenzolisocyanat umgesetzt und sich die große Beständigkeit der Urethanbindung zunutze gemacht. Die praktische Bedeutung der Saccharose-Urethane als waschaktive Substanzen, Textilhilfsmittel und Verbindungen mit außerordentlich starker hämolytischer Wirksamkeit hat zuerst E. ULSPERGER⁴⁾ aufgezeigt.

Es galt zunächst, durch Vorversuche Reaktionsbedingungen zu erforschen, unter denen gute Ausbeuten an Saccharose-monoestern (Isomerengemische) erhalten werden. Dabei sind Lösungsmittel, Molverhältnisse, Temperatur, Zeit und Katalysator von großer Wichtigkeit.

Als Lösungsmittel wird Dimethylformamid verwendet, da es bekannterweise⁴⁾⁸⁾⁹⁾ sowohl Saccharose als auch Alkylisocyanate gut löst. Es ermöglicht, Synthesen in homogener Phase durchzuführen. Anteilig mit den entsprechenden n-Alkylisocyanaten versetzt und destilliert, konnten wir ein reines Produkt gewinnen. Die Lösungsmittelmenge wurde nach der Löslichkeit der Saccharose bei 75 °C bemessen, weil bei dieser Temperatur nur geringfügige Spaltung von Saccharid-Bindungen festgestellt werden konnte¹⁰⁾.

Das günstigste Molverhältnis von Saccharose zu n-Alkylisocyanat wurde mit 4:1 ermittelt. Je weiter dieses angegebene Verhältnis unterschritten wird, um so mehr treten sowohl Spaltprodukte der Saccharose (Glucose, Fructose) und Reversionsprodukte als auch deren Carbaminsäureester (Glucoseurethan, Fructoseurethan) auf, die durch papierchromatographische Analysen festgestellt werden konnten (siehe Chromatogramm).

Diese Befunde werfen zunächst die Frage nach der Herkunft des Wassers auf, das für die hydrolytische Spaltung der Saccharose und

⁵⁾ W. SIEFKEN, Liebigs Ann. Chem. **562**, 75 (1949).

⁶⁾ H. TESSMER, Chem. Ber. **18**, 968 (1885).

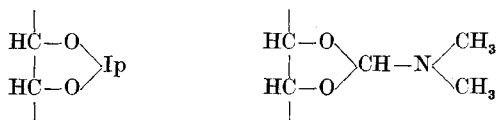
⁷⁾ H. BREDERECK u. Mitarb., Chem. Ber. **91**, 2824 (1958).

⁸⁾ R. KUHN u. F. HABER, Chem. Ber. **86**, 722 (1953).

⁹⁾ L. OSIPOW u. Mitarb., Ind. Engng. Chem. **48**, 1459 (1956).

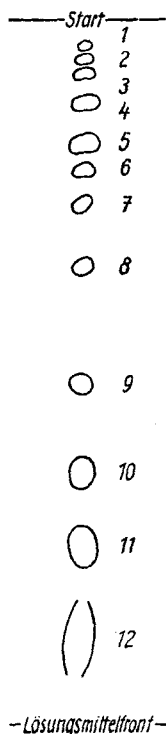
¹⁰⁾ R. KUHN, H. TRISCHMANN u. I. LÖW, Angew. Chem. **67**, 32 (1955).

ihrer Reaktionsprodukte verantwortlich zu machen ist. Trotz sorgfältiger Trocknung des Dimethylformamids lassen sich infolge der Hygroskopizität des Lösungsmittels 1. Spuren von Wasser nicht ausschalten, was bereits dadurch zum Ausdruck kommt, daß fast bei allen Reaktionen, an denen Isocyanate teilnehmen, immer entsprechende disubstituierte Harnstoffe als Nebenprodukte auftreten. Aber auch Kondensationsprodukte von Dimethylformamid mit Zuckerhydroxylen, entsprechend dem Aceton



Ip = Isopropylidenrest

müssen 2. in Betracht gezogen werden. Französische Autoren haben ähnliche Ansichten geäußert¹¹⁾. Die Bildung von Zuckeranhydriden und Anhydrozuckern, bei denen Wasser entsteht, ist 3. dabei nicht auszuschließen. Wir glauben, den Reaktionsablauf folgendermaßen deuten zu können:



Bei einem Molverhältnis von 4:1 reagieren Isocyanate vorwiegend mit Zucker unter Urethanbildung, und konkurrierende Reaktionen (außer Harnstoffbildung), die unter Wasserabspaltung ablaufen, bleiben aus. Bei Molverhältnissen unter 4:1 treten diese unerwünschten Nebenreaktionen mehr und mehr in den Vordergrund.

Bei höheren Temperaturen als 75 °C machen sich gefärbte Zersetzungsprodukte bemerkbar, die sich von

Abb. 1. Papierchromatographische Auftrennung der in Reaktionslösung vorhandenen Umsetzungsprodukte. Ansatz: Saccharose/n-Octylisocyanat 1:1; Lösungsmittel: Dimethylformamid; Katalysator —; Temperatur 100 °C; Zeit 8 Stunden. Arbeitsweise: Absteigende Methode. Lösungsmittelgemisch: n-Butanol/Äthanol/Wasser 50:10:40. Papier: Schleicher u. Schüll 2043 b Mgl. Temperatur: 18 °C. Laufzeit: —. Entwickler *): 5 Vol-Tl 4proz. alkohol. Anilinlösung; 5 Vol-Tl 4proz. alkohol. Diphenylaminlösung; 1 Vol-Tl sirupöse Phosphorsäure.

Nach Besprühen 10 Minuten bei 90 °C trocknen.

4 Saccharose; 10 Saccharose-N-n-octyl-carbaminsäure-mono-ester (Isomerengemisch); 5 Glucose 11 α-D-Glucose-N-n-octyl-carbaminsäureester (6); 6 Fructose 12 D-Fructose-N-n-octyl-carbaminsäure-mono-ester (Isomerengemisch)

¹¹⁾ P. BLAIZOT, Oléagineux **11**, 301 (1956).

*) J. L. BUCHAN, R. I. SAVAGE, Analyst **77**, 401 (1932).

den Urethanen nur schwer trennen lassen. Die Reaktionsdauer wurde über einen Zeitraum von 12 Stunden nicht ausgedehnt, da sonst, wie bei oben aufgeführter Temperatur, Saccharid-Bindungen gespalten werden.

Katalysator: Die Reaktion wurde mit 0,1% Triäthylamin, bezogen auf Isocyanatmenge, katalytisch beschleunigt.

Japanische Autoren, die nach unseren ersten Publikationen über Zuckerurethane (Saccharose-N-n-octyl-carbaminsäure-mono-ester) die gleiche Arbeit aufgegriffen haben, berichten auf Grund reaktionskinetischer Untersuchungen bei der Darstellung von n-Alkylurethanen der Saccharose¹²⁾ über Reaktionsbedingungen wie folgt:

Lösungsmittel. Dimethylformamid (dreifache Menge der im Versuch eingesetzten Saccharose)

Molverhältnis

Saccharose: Alkylisocyanat 3:1

Temperatur. 100°

Zeit 3 Stunden

Katalysator 0,1% Triäthylamin (bezogen auf Isocyanat)

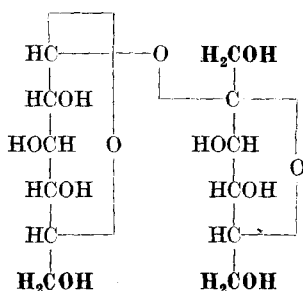
Zur Aufarbeitung des Reaktionsgemisches ist folgendes zu sagen:

Es gelingt nicht, durch Verwendung von Lösungsmitteln (Methanol, Aceton) die nicht umgesetzte und überschüssige Saccharose vollständig abzutrennen. Erst durch Anwendung einer säulenchromatographischen Reinigung mittels Cellulosepulver ist es möglich, ein vollständig zuckerfreies Isomerengemisch zu erhalten. Auf Grund der unterschiedlichen R_F -Werte, die Saccharose und Saccharoseurethane aufzuweisen haben, ist es möglich, ein Produkt zu erhalten, in dem papierchromatographisch kein Rohrzucker mehr nachzuweisen ist. Versuche über eine papierchromatographische Auftrennung des Isomerengemisches selbst, unter Verwendung verschiedenartig zusammengesetzter Lösungsmittel, sind zur Zeit noch nicht abgeschlossen.

Auf Grund der verhältnismäßig reaktionsträgen aliphatischen Isocyanate sind Verknüpfungsmöglichkeiten bevorzugt mit primären Hydroxylgruppen der Saccharose zu erwarten. Welche der drei pri-

¹²⁾ S. KOMORI, T. AGAWA, S. TONOGAI u. K. NOZAKI, J. chem. Soc. Japan, appl. section 61, 1250 (Okt. 1958).

mären Hydroxylgruppen des Rohrzuckers



hauptsächlich in Reaktion treten, konnte durch papierchromatographische Untersuchungen beim Vergleich der hydrolytischen Spaltprodukte von Saccharose-N-n-alkyl-carbaminsäure-mono-ester-Isomerengemisch mit synthetisch gewonnenen Mono-N-alkyl-carbaminsäure-estern der Glucose und der Fructose geklärt werden. Dabei hat sich gezeigt, daß bei der Umsetzung von Saccharose mit n-Alkylisocyanaten bei einem Molverhältnis von 4:1 der Zucker in 6-Stellung der Glucose und in 1'- und 6'-Stellung der Fructose nachweislich umgesetzt wird.

Eigenschaften: Saccharoseurethane (Isomerengemische) sind farb-, geruch- und geschmacklose Substanzen, die sehr schwach hygroskopisch sind. Das Saccharose-octylurethan-Isomerengemisch (I) erweicht von

94–98 °C. Das Saccharose-dodecylurethan - Isomerengemisch (II) erweicht von 92–96 °C. Es sei jedoch bemerkt, daß auch Produkte isoliert wurden, die einen höheren Erweichungspunkt zeigen (I: ab 125 °C; II: ab 141 °C). Die Löslichkeit beträgt für das Saccharose-octylurethan etwa 1,3 g/l Wasser, für das Saccharose-dodecylurethan etwa 0,2 g/l Wasser, wenn Konzentrationen ausgeschlossen

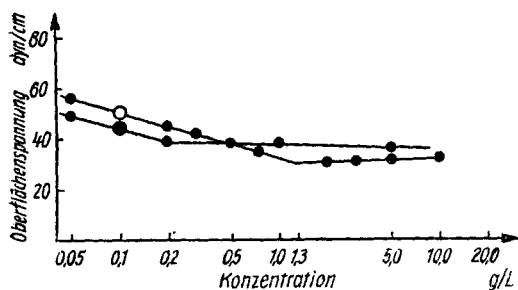


Abb. 2. Oberflächenspannung in Abhängigkeit des Logarithmus der Konzentration in wäßriger Lösung bei 20 °C: ○ Saccharose-N-n-octyl-carbaminsäure-mono-ester (Isomerengemisch); ● Saccharose-N-n-dodecyl-carbaminsäure-mono-ester (Isomerengemisch)

bleiben, bei denen Micellbildung eintritt. Genannte Produkte sind in Methanol, Äthanol und Butanol gut, in Aceton und Essigester verhältnismäßig gut löslich und in Äther und Petroläther nicht löslich. Die Werte der Oberflächenspannungsmessungen nach der Ringabreißmethode sind der graphischen Darstellung zu entnehmen.

Arbeitsvorschriften

Darstellung von Saccharose-N-n-octyl-carbaminsäure-mono-ester (Isomerengemisch)

240 g Rohrzucker, 12 Stunden bei 105 °C getrocknet, wird unter Rühren in 800 cm³ Dimethylformamid gelöst. Dabei soll die Temperatur nicht über 90 °C steigen. Nachdem sich die Lösung auf 80 °C abgekühlt hat, beginnt man mit dem langsamen Zutropfen von 25 g (Ansatz 1, Mol.-Verh. 4:1) oder 10,5 g (Ansatz 2, Mol.-Verh. 10:1) n-Octylisocyanat. Um die Reaktion katalytisch zu beschleunigen, wird dem eingesetzten Dimethylformamid 0,1% Triäthylamin (bezogen auf Isocyanat) zugesetzt. Die Temperatur wird 8 Stunden auf 74–76 °C gehalten. Von Beginn der Reaktion an wird Reinstickstoff eingeleitet.

Nach Beendigung der Reaktion werden annähernd $\frac{2}{3}$ des eingesetzten Dimethylformamids im Vakuum abdestilliert. Die Wasserbadtemperatur soll dabei nicht über 50 °C steigen. Nachdem man die Lösung über Nacht im Eisschrank belassen hat, wird am nächsten Tag mit 400 cm³ abs. Methanol versetzt und eine Stunde stehen gelassen. Ein großer Teil des eingesetzten Zuckers fällt dabei aus. Er wird abgefrittet und mit Methanol gewaschen. Diese Operation wird mehrmals wiederholt (Eindampfen, mit Methanol versetzen und Abfritten). Die zum Schluß übrigbleibenden etwa 80 cm³ Lösung werden mit trockenem Äther versetzt. Das mit etwas Zucker verunreinigte Rohurethan scheidet sich ab. Die Abtrennung der restlichen Zuckeranteile läßt sich durch Chromatographie an einer Cellulosesäule vom Durchmesser 9 cm und einer Füllhöhe von 50 cm bei einer Füllung mit Cellulosepulver der Firma Merck (Schleicher und Schüll Nr. 123) erreichen. Mit der angegebenen Säule lassen sich jeweils 20–25 g Rohprodukt einwandfrei reinigen. Als Lösungsmittel dient dabei eine Mischung von n-Butanol/Äthanol/Wasser 5:1:4.

Ausbeute: Ansatz 1 = 67 g (79% d. Th.);

Ansatz 2 = 26 g (75% d. Th.) vom Erweichungspunkt 94–98 °C.

Charakteristik: Weiße, feste Substanz, die geruch- und geschmacklos ist, große Schaumkraft und ausgezeichnete Wasserlöslichkeit besitzt.

Mikroanalyse: C₂₁H₃₉O₁₂N 497,55

ber.: C = 50,60%

H = 7,98%

N = 2,81%

gef.: C = 50,89%

H = 7,83%; 7,94%

N = 2,77%; 2,86%.

Darstellung von Saccharose-N-n-dodecyl-carbaminsäure-mono-ester (Isomerengemisch)

In einem mit Rührer, Rückflußkühler und Thermometer versehenen 4-Liter-Rundkolben werden 456 g sorgfältig getrocknete Saccharose bei einer Temperatur von 75 °C in 2 Liter Dimethylformamid unter Rühren gelöst. Dann werden 70,5 g n-Dodecylisocyanat (Mol.-Verh. 4:1) hinzugefügt und die Temperatur wird 12 Stunden lang bei 75 °C belassen. Nach dem Abkühlen wird vom ausgefallenen Harnstoff abfiltriert und darauf das Dimethylformamid bei 60–70 °C im Vakuum abdestilliert. Es hinterbleibt ein zäher Sirup, der mit 2 Liter Methanol verrührt und aufgeköcht wird. Nach dem Abkühlen lassen sich etwa 320 g Saccharose abfiltrieren. Dann wird der Alkohol im Vakuum entfernt und der Rückstand erneut mit 300 cm³ Methanol wie zuvor behandelt, wonach etwa 10 g Saccharose abfiltriert werden können. Das Filtrat wird bis zur Sirupkonsistenz im Vakuum eingedampft und der Rückstand dreimal mit je 300 cm³ Äther verrührt.

Nach dem Dekantieren des Äthers wird das Rohprodukt (160 g) in einem Vakuumexsikkator getrocknet, wonach es sich staubfein pulvern läßt. Um geringste Mengen Saccharose zu entfernen, werden Anteile von je 40 g in 60 cm³ Chromatographierlösung Butanol/Äthanol/Wasser im Verhältnis 5:1:4 gelöst und in eine Cellulosesäule (Papier Merck 123) gegeben. Die Säule hat einen Durchmesser von 8 cm und eine Cellulosepulver-Füllhöhe von 45 cm. Es werden insgesamt 145 g Saccharose-N-n-dodecyl-carbaminsäure-monoester vom Erweichungspunkt 92–96 °C nach dem Trocknen erhalten. Theoretisch sind 184,5 g möglich, damit beträgt die Ausbeute 78,5%.

Mikroanalyse: C₂₅H₄₇O₁₂N 553,65

ber.: C = 54,23%

H = 8,56%

N = 2,53%

gef.: C = 54,62%

H = 8,61%

N = 2,97%.

Zusammenfassung

Es gelang, aus Saccharose und n-Alkylisocyanaten grenzflächenaktive, nichtionogene Carbaminsäureester der Saccharose (Isomerenmische) unter Verwendung von Dimethylformamid als Lösungsmittel herzustellen. Die günstigsten Reaktionsbedingungen wurden durch papierchromatographische Untersuchungsmethoden ermittelt. Die Substitutionsverhältnisse wurden durch papierchromatographische Untersuchungen weitgehend geklärt.

Berlin-Adlershof, Institut für Fettchemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. Januar 1960.