

Grenzflächenaktive Polyhydroxylverbindungen. XII¹⁾

N-Methyl-N-(2.3.4.5.6-penta-hydroxy-n-hexyl)-N'-n-octyl-harnstoff, N-n-Octyl-N'-bis-[β -(N''-gluconyl)-amino-äthyl]-harnstoff und Hexamethylen-(1.6)-bis-carbaminsäure-N-methyl-N-(1)-desoxy-sorbityl-(1)-amid

VON E. ULSPERGER

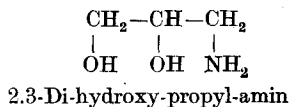
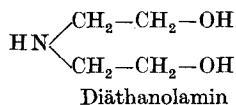
Inhaltsübersicht

Die Herstellung und Eigenschaften von N-Methyl-N-(2.3.4.5.6-penta-hydroxy-n-hexyl)-N'-n-octyl-harnstoff, N-n-Octyl-N'-bis-[β -(N''-gluconyl)-amino-äthyl]-harnstoff und Hexamethylen-(1.6)-bis-carbaminsäure-N-methyl-N-(1)-desoxy-sorbityl-(1)-amid werden beschrieben.

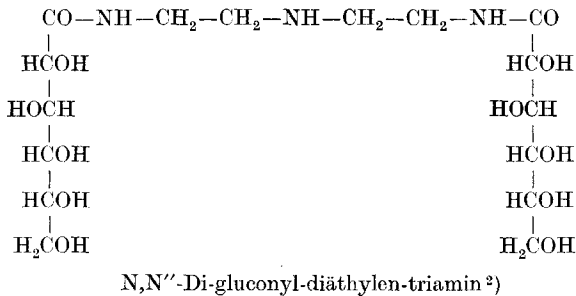
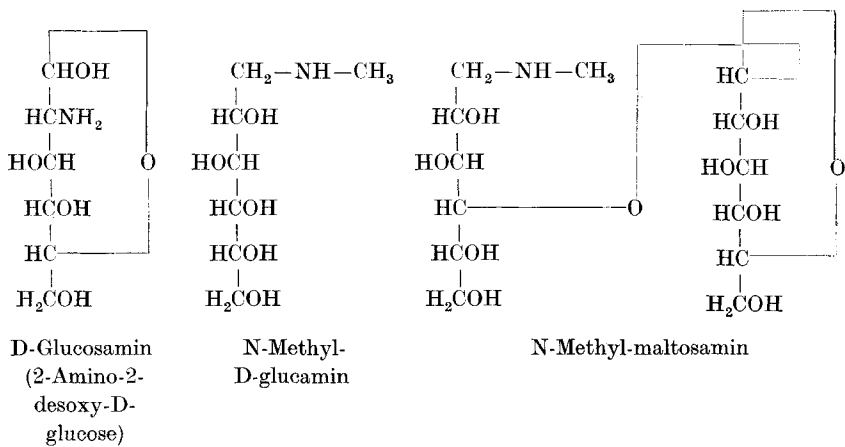
In einer Reihe von Publikationen wurde die Herstellung neuer, grenzflächenaktiver, nichtionogener Polyoxyurethane durch Verknüpfung von Alkyl- bzw. Aryl-isocyanaten mit Polyhydroxylverbindungen aufgezeigt. Dabei wurde auf technisch-wirtschaftlich greifbare Ausgangsprodukte, wie Isocyanate, die als hydrophobe, und Zucker, die als hydrophile Bausteine bei diesen Additionsreaktionen eine wesentliche Rolle spielen, hingewiesen.

Als hydrophile Molekülbausteine für eben benannte Additionsreaktionen erweisen sich aber auch solche Verbindungen als außerordentlich gut geeignet, die außer Hydroxylgruppen zusätzlich Aminogruppen enthalten. Unter diesen wiederum sind Zuckerderivate, einfache Umwandlungsprodukte von Zuckern oder andere hydrophile Bausteine, die in ihrem Aufbau gewisse Beziehungen zu den Zuckern oder deren Umwandlungsprodukten erkennen lassen, hervorzuheben.

Als Beispiele seien genannt:



¹⁾ XI. Mitt.: H. BERTSCH, E. ULSPERGER u. M. BOCK, J. prakt. Chem. **12**, 134 (1961).



Da aber nun die Reaktionsgeschwindigkeit einer Aminogruppe mit Isocyanaten³⁾ in der Reihenfolge, verglichen mit anderen aktiven Wasserstoff tragenden Atomgruppen an erster Stelle steht,

primäre NH₂-Gruppe, H₂O, Alkohole, Carbonsäuren, Harnstoff-Gruppierung, Phenole, aktive Methylengruppen, Mercapto-, Carbonamid-, Sulfonamid-Gruppen, Oxime, Formaldehyd und HCN

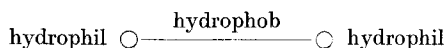
kommt es bei der Umsetzung von Polyoxyaminen mit Isocyanaten zur Bildung von N,N'-disubstituierten Harnstoffen. Diese außerordentlich große Reaktionsgeschwindigkeit kann man sogar vorteilhaft in der Weise ausnutzen, daß man die Reaktionen heterogen in Wasser ablaufen läßt, ohne eine gleichzeitige Bildung von N,N'-disubstituierten Harnstoffen befürchten zu müssen, die durch das Wasser in einer Nebenreaktion entstehen können. Versetzt man beispielsweise eine konzentrierte wäßrige Lösung von N-Methylglucamin mit n-Octylisocyanat in molarem Ver-

²⁾ DP angemeldet.

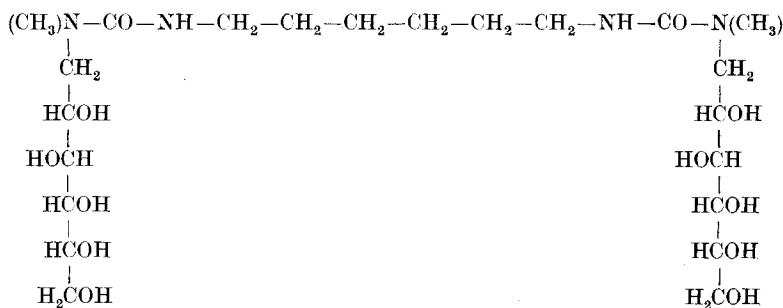
³⁾ O. BAYER, Angew. Chem. (A) **59**, 264 (1947).

einer ebenfalls weißen, nicht hygroskopischen Verbindung, die jedoch, obwohl mit 10 Hydroxylgruppen ausgestattet, im Gegensatz zu N-Methyl-N-(2.3.4.5.6-penta-hydroxy-n-hexyl)-N'-n-octyl-harnstoff in Wasser schlechter löslich ist. Für diese unerwartet geringe Löslichkeit sind die beiden Amidgruppen des Moleküls verantwortlich zu machen. Ähnliche Verhältnisse sind bei den Gluconamiden beobachtet worden, von denen beispielsweise das n-Octyl-gluconamid nur zu 1 g/l Wasser bei Zimmertemperatur löslich ist. Immerhin erreicht man erst bei 19 g/l für das Harnstoffdiamid eine bei Zimmertemperatur gesättigte Lösung mit einer Oberflächenspannung von 42 dyn/cm.

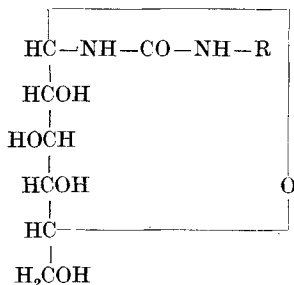
In ähnlicher Weise reagieren Diisocyanate mit Polyoxyaminen. Läßt man Hexa-methylen-di-isocyanat (Desmodur H) auf eine wäßrige N-Methylglucamin-Lösung (Molverhältnis 1:2) einwirken, so wird ein grenzflächenaktiver Stoff von nachstehend symbolisch wiedergegebenem Strukturprinzip gebildet,



der, obwohl nur mit kurzer Polymethylenkette ausgestattet, in wäßriger Lösung beim Schütteln merklich schäumt und folgende Konstitution besitzt:



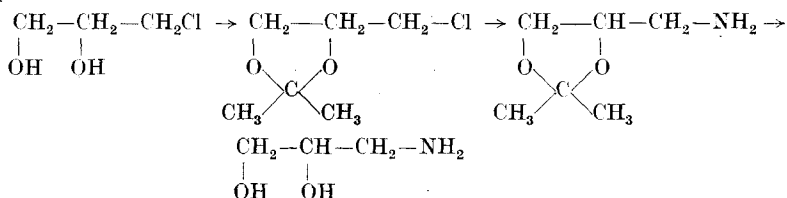
An dieser Stelle soll nicht unerwähnt bleiben, daß bereits früher Alkylharnstoff-N-Glucoside nachstehender Struktur



R = Alkylrest

dargestellt worden sind. N-Glucosido-N'-n-octadecyl-harnstoff ($C_{25}H_{50}O_6N_2$ ⁴⁾, der sich bei 147,5stündiger Reaktionsdauer (wegen der geringen Löslichkeit der Glucose in 95proz. Alkohol) aus n-Octadecyl-harnstoff und Glucose in konz. Salzsäure enthaltendem Alkohol in 27proz. Ausbeute bildet, wurde beschrieben und sein Schmelzpunkt mit 181 bis 189 °C (Zersetzung) angegeben.

Außer Diäthanolamin stand nur das 2,3-Di-hydroxy-propyl-amin, das aus Glycerinmonochlorhydrin und Ammoniak, aus Glycerin- α -monosulfat-Na und Ammoniak⁵⁾ oder über nachstehende Reaktionsstufen



erhalten werden kann, des öfteren, besonders im Zusammenhang mit der Synthese wasserlöslicher grenzflächenaktiver Fettsäure-Derivate von Alkanolaminen⁶⁾ im Mittelpunkt des Interesses.

Es ist naheliegend, daß Polyoxyamine, die mehr als 2 Hydroxylgruppen im Molekül enthalten und in den Formelbildern aufgezeigt wurden, die Hydrophilie verbessern. Sie vermögen dementsprechend als hydrophile Bausteine in Kombination mit hydrophoben Bausteinen, z. B. dem n-Octylisocyanat, Eigenschaften und Wirkungen der dabei entstehenden grenzflächenaktiven, nichtionogenen Verbindungen günstig zu verschieben und wünschenswerten Erfordernissen der Praxis gerecht zu werden. In letzter Zeit hat N-Methylglucamin⁷⁾ als Basenkomponente für schwer lösliche saure Verbindungen, das auch zur Entwicklung neuer, ungiftiger medizinischer Röntgenkontrastmittel geführt hat, besondere Aufmerksamkeit auf sich gelenkt. Es wird durch Umsetzung von D-Glucose mit Methylamin und Reduktion der SCHIFF'schen Base in einer Druckhydrierung gewonnen. Ähnlich kann man N-Methyl-maltosamin⁸⁾ herstellen. Bei der Umsetzung von 1 Mol Diäthylentriamin mit 2 Molen D-Gluconsäure- δ -lacton in siedendem Methanol erhält man N,N'-Di-gluconyl-di-äthylen-triamin als leicht zugängliches Polyoxyamin.

⁴⁾ J. G. ERICKSON u. J. S. KEPS, J. Amer. chem. Soc. **75**, 4339 (1953).

⁵⁾ H. J. WRIGHT and A. B. CRAMER, Assoc. of American Soaps and Glycerine Producers, U.S.Pat. 2618659.

⁶⁾ Brit. Pat. 625840, Ciba Ltd.; Swiss Pats 255311-2, Ciba Ltd.

⁷⁾ H. PFANZ u. K. H. HÄNDEL DWP 13746.

⁸⁾ A.P. 2181929 vom 21. 9. 1937, ausg. 5. 12. 1939 C. 1940 II, 705.

Arbeitsvorschriften

N-Methyl-N-(2.3.4.5.6-penta-hydroxy-n-hexyl)-N'-n-octyl-harnstoff

1 g = 0,5/100 Mole N-Methylglucamin werden bei 20° in 5 cm³ Wasser gelöst, mit 0,8 g = 0,5/100 Molen n-Octylisocyanat versetzt und kräftig geschüttelt. Die Lösung erstarrt nach kurzer Zeit zu einer homogenen Masse, die getrocknet und aus einem Methanol-Äther-Gemisch (10 cm³ Methanol und 10 cm³ Äther) umkristallisiert wird. Weiße Substanz vom Schmelzpunkt 105–108 °C.

Mikroanalyse: C₁₆H₃₄O₆N₂ Mol.-Gew. 350,45

ber.: C = 54,82%	gef.: C = 54,80%
H = 9,77%	H = 9,82%
N = 7,99%	N = 7,88%

$[\alpha]_D^{20} = + 3,1^\circ$ (Methanol, C = 1).

N-n-Octyl-N'-bis-[β-(N''-gluconyl)-amino-äthyl]-harnstoff

17,8 g = 1/10 Mol D-Gluconsäure-δ-lacton werden unter Rückfluß und Feuchtigkeitsschluß in 450 cm³ abs. Methanol gelöst, 5,15 g = 1/20 Mol Diäthylentriamin hinzugefügt und die Lösung 1 Stunde lang zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen gibt man 7,75 g = 1/20 Mol n-Octylisocyanat hinzu, wonach sich in kurzer Zeit das Reaktionsprodukt abscheidet. Es wird aus Wasser, dann aus Wasser/Aceton umkristallisiert und schmilzt bei 176–177 °C. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

Mikroanalyse: C₂₅H₅₀O₁₃N₄ Mol.-Gew. 614,68.

ber.: C = 48,84%	gef.: C = 49,03%
H = 8,19%	H = 7,99%
N = 9,11%	N = 9,18%

$[\alpha]_D^{20} = + 34,8^\circ$ (Wasser, C = 1).

Hexamethylen-(1,6)-bis-carbaminsäure-N-methyl-N-(1)-desoxysorbityl-(1)-amid

1,95 g = 1/100 Mol N-Methylglucamin werden bei 20° in 10 cm³ Wasser gelöst, mit 0,84 g = 1/200 Mol Hexamethylen-di-isocyanat versetzt und kräftig geschüttelt. Nach Ablauf der Reaktion wird von ungelösten Anteilen getrennt und die wäßrige Lösung unter Vakuum und über P₂O₅ bis zur vollständigen Trockne eingedampft. Das Rohprodukt wird durch Umfällen aus Methanol/Äther gereinigt. Weiße Substanz vom Schmelzpunkt 130–131 °C.

Mikroanalyse: C₂₂H₄₆O₁₂N₄ Mol.-Gew. 558,62

ber.: C = 47,29%	gef.: C = 47,05%
H = 8,30%	H = 8,55%
N = 10,03%	N = 9,80%

$[\alpha]_D^{20} = + 5^\circ$ (Wasser, C = 1).

Berlin-Adlershof, Institut für Fettchemie, Forschungsgemeinschaft der naturwissenschaftlichen, technischen und medizinischen Institute der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. Mai 1960.