

Umsetzung von Sulfanilsäure mit n-Octyl- und n-Dodecylisocyanat

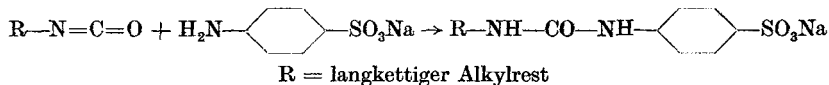
Von E. ULSPERGER

Mit 2 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Die Herstellung und Eigenschaften von n-Octyl- und n-Dodecyl-ureido-p-benzolsulfosaurem-Na werden beschrieben. Aus graphischen Darstellungen sind die Oberflächenspannungen wäßriger Lösungen der beiden Verbindungen bei Zimmertemperatur zu entnehmen.

Sulfanilsäure erscheint als hydrophile Komponente für Umsetzungen mit Fettisocyanaten zu anionengrenzflächenaktiven Stoffen besonders gut geeignet. Mehrere Gründe sprechen dafür. Ihre zur Sulfo-Gruppe p-ständige Aminogruppe reagiert leicht mit Isocyanaten unter Bildung von Alkyl-ureido-p-benzolsulfosäuren:



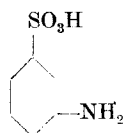
Auf Grund der Harnstoffstruktur verdienen sie als anionengrenzflächenaktive Stoffe gewisse Beachtung. Die Sulfo-Gruppe verleiht einer 8–12 C-Atome tragenden Kohlenstoffkette im Alkylrest ausreichende Solvatationsfähigkeit.

Bei der Entwicklung markttechnischer und qualitativ hochstehender synthetischer Waschmittel ist die Hautverträglichkeit ein wichtiger Faktor. Aus diesem Grunde sind Abwandlungen der herkömmlichen Syndets zu begrüßen, die darauf abzielen, diesen Faktor günstig zu beeinflussen. Nach K. LINDNER¹⁾ wird beispielsweise die Hautverträglichkeit von oberflächenaktiven Sulfaten oder Sulfonaten durch Harnstoffzusätze verbessert. Es ist anzunehmen, daß auch anionengrenzflächenaktive Verbindungen des Sulfat- oder Sulfonat-Typ, in den Harnstoff als integrierender Bestandteil zwischen hydrophoben und hydrophilen Resten im

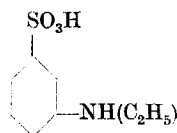
¹⁾ K. LINDNER, *Textilhilfsmittel u. Waschrohstoffe*, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft MBH, Stuttgart 1954, S. 272.

Molekül fest verankert ist, in bezug auf hautphysiologische Vorgänge günstig zu beurteilen sind.

Aminoarylsulfonsäuren sind schon des öfteren als Träger solvationsfähiger Sulfo-Gruppen bei Synthesen grenzflächenaktiver Stoffe herangezogen, aber vorwiegend mit Säurechloriden umgesetzt worden. Es wird berichtet, daß Oleoyl-sulfanilsäure als Ersatz für Igepon T während des vergangenen Krieges bei uns in Versuchsmengen hergestellt worden ist²⁾. Auch die Umsetzungsprodukte der Metanil- und N-Mono-äthylmetanilsäure

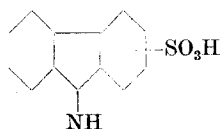


Metanilsäure

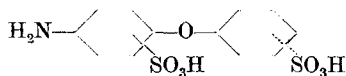


N-Mono-äthyl-metanilsäure

mit Chloriden verschiedener Fettsäuren sind als ausgezeichnete grenzflächenaktive Verbindungen bezeichnet worden. Grenzflächenaktive Derivate der Carbazolsulfosäure³⁾ und Amino-diphenyl-äther-sulfosäure⁴⁾



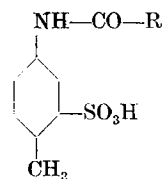
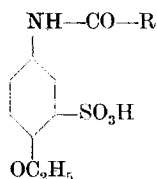
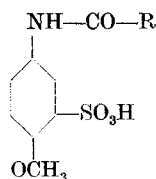
Carbazolsulfosäure



Amino-diphenyläther-sulfosäure

sind ebenfalls bekannt geworden.

Weiter sind Anisidin-, Phenetidin- und Toluidin-sulfosäure mit Fettsäuren acyliert und als ausgezeichnete Detergentien beschrieben worden⁵⁾.



R = langkettiger Alkylrest

Sie werden durch Kondensation von Kokosnußfettsäurechlorid mit der entsprechenden Aminosulfosäure in 10proz. NaOH-Lösung bei 5–10 °C erhalten.

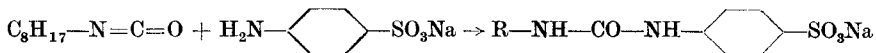
²⁾ Hoyt, PB 3868, Office of Publication Board, Dept. of Commerce, Washington, D. C.

³⁾ Franz. Pat. 827185 (Ciba).

⁴⁾ Schwz. Patente, 213745; 214900 (J. R. GEIGY A-G.)

⁵⁾ VENKATARAMAN, J. Indian Chem. Soc. Ind. u. News Ed. 7, 24 (1944).

Über Umsetzungen von Sulfonsäuren mit Fettisocyanaten wird in dem DRP 573192 berichtet. Obwohl in dem Patentanspruch die Verwendung sowohl von aliphatischen als auch von aromatischen und hydroaromatischen Oxy- oder Aminogruppen tragenden Sulfonsäuren beansprucht wird, ist lediglich an 2 Beispielen die Umsetzung von Methyl- und Butyltaurin mit Heptadecenyl-(8)-isocyanat-(1) bzw. n-Undecylisocyanat beschrieben worden. Da Beispiele mit aromatischen Sulfonsäuren fehlen und die Umsetzungsprodukte weder formelmäßig, noch in ihrer Bezeichnung, oder mit ihren Eigenschaften aufgeführt werden, haben wir zuerst Sulfanilsäure mit n-Octylisocyanat umgesetzt



und dabei eine um 3–4 C-Atome betragende Kettenverlängerung des Octylrestes durch den Benzolkern in Rechnung gestellt, was ein Optimum in bezug auf die Grenzflächenaktivität erwarten läßt. Als weiteres Isocyanat haben wir n-Dodecylisocyanat mit Sulfanilsäure umgesetzt, um die Eigenschaften der Kondensationsprodukte mit wachsender Kettenlänge des hydrophoben Molekülteils untersuchen zu können. Über Umsetzungen von Sulfanilsäure mit Alkylen-di-isocyanaten soll in einer späteren Publikation berichtet werden.

Die Umsetzung haben wir in wäßriger Phase vorgenommen. Bei Neutralisation der Sulfosäure mit Alkali erfolgt die Freilegung der Aminogruppe, die „aufgeschlossen“ mit dem Isocyanat, welches bei etwa 60° unter Rühren langsam zugetropft wird, reagieren kann. Bei der Umsetzung von Sulfanilsäure mit n-Octylisocyanat erstarrt die wäßrige Lösung nach Beendigung der Reaktion und nach dem Erkalten des Ansatzes gelartig. Die Umsetzung mit n-Dodecylisocyanat erfolgt nicht so glatt. Infolge der geringen Löslichkeit des Dodecyl-Kondensationsproduktes in Wasser gelingt die Umsetzung nur bei erhöhter Temperatur und verläuft unbefriedigend, weil bei diesen Reaktionsbedingungen symmetrisch disubstituierter Alkylharnstoff entsteht. Er kann aber durch Behandeln des Rohproduktes mit Aceton und Methanol entfernt werden. Die Na-Salze werden aus heißem Wasser umkristallisiert.

Na-Salze der Alkyl-ureido-sulfonsäuren sind weiße, nicht hygroskopische Substanzen. Das n-Octyl-Derivat erreicht in Wasser bei Zimmertemperatur bei einer Konzentration von 4,9 g/l die KMK, wie sich aus der Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Konzentration bei 20° ergibt. Die Löslichkeitseigenschaften ändern sich mit dem Wachsen der Kettenlänge sprunghaft. Vom n-Dodecyl-Derivat lösen sich nur noch etwa 40 mg/l bei 20 °C. Mit diesem Wert dürfte die Löslichkeit

sogar noch etwas besser sein als diejenige des vergleichbaren Na-n-Dodecyl-benzolsulfonats, für das W. GRIESS⁶⁾ bei etwa 25° C eine Löslichkeit von 30 mg/l in dest. Wasser feststellte. Erwartungsgemäß steigt die Löslichkeit bei höheren Temperaturen sprunghaft an, so daß auch konzen-

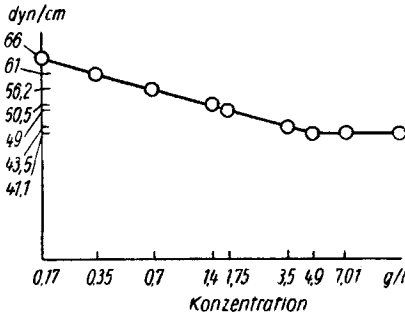


Abb. 1. Oberflächenspannung in Abhängigkeit vom Logarithmus der Konzentration von n-Octyl-ureido-p-benzolsulfosaurem-Na in wäßriger Lösung bei 20°

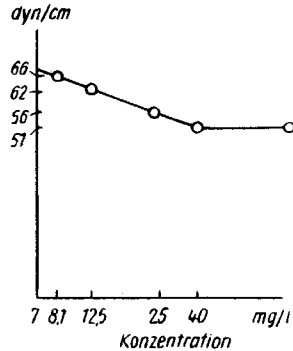


Abb. 2. Oberflächenspannung in Abhängigkeit vom Logarithmus der Konzentration von n-Dodecyl-ureido-p-benzolsulfosaurem-Na in wäßriger Lösung bei 20°

triertere Lösungen mit gesteigerter Aktivität erhältlich sind, wodurch die Verwendung der Verbindungen als waschaktive Substanzen ermöglicht wird. Die Werte der Oberflächenspannungen einer Verdünnungsreihe der beiden Substanzen bei Zimmertemperatur sind den graphischen Darstellungen 1 und 2 zu entnehmen.

Arbeitsvorschriften

n-Octyl-ureido-p-benzolsulfosaures-Na

17,3 g (1/10 Mol) Sulfanilsäure werden in 260 cm³ dest. Wasser in der Siedehitze gelöst. Sobald Lösung eingetreten ist, neutralisiert man mit einer 4,8proz. NaOH-Lauge (79,6 cm³) gegen Phenolphthalein und läßt bei 60° im Laufe mehrerer Stunden unter starkem Rühren 15,5 g (1/10 Mol) n-Octylisocyanat langsam zutropfen. Nach erfolgter Umsetzung wird von kleinen Mengen N,N'-Di-n-octylharnstoff, der in einer Nebenreaktion entsteht, durch Filtration getrennt und das Filtrat stehengelassen. Nach dem Erkalten scheidet sich das Na-Salz gelartig ab. Es wird abfiltriert, durch Auskochen mit Aceton oder Methanol und Umkristallisieren aus Wasser gereinigt.

Mikroanalyse: C₁₆H₂₃O₄N₂SNa Mol.-Gew. 350,40

ber.: C = 51,12%	gef.: C = 50,88%
H = 6,61%	H = 6,68%
N = 7,99%	M = 8,03%
S = 9,14%	S = 8,37%

⁶⁾ W. GRIESS, Fette, Seifen, Anstrichmittel 57, 24 (1955).

n-Dodecyl-ureido-p-benzolsulfosaures-Na

Es wurde in ähnlicher Weise wie das n-Octyl-Produkt hergestellt, die Reaktionstemperatur wurde jedoch auf 90 °C erhöht.

Mikroanalyse: $C_{19}H_{31}O_4N_2SNa$ Mol.-Gew. 406,51

ber.: C = 56,13%	gef.: C = 56,35%
H = 7,68%	H = 7,77%
N = 6,89%	N = 7,02%
S = 7,88%	S = 7,90%

Berlin-Adlershof, Forschungsgemeinschaft der naturwiss., techn. u. med. Institute der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Institut für Fettchemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. März 1961.