

Grenzflächenaktive Polyhydroxyverbindungen. XX¹⁾

Additionsprodukte aus n-Fettaminen der Kettenlänge C₈–C₁₂ und Glycid

Von E. ULSPERGER und RITA DEHNS²⁾

Mit 12 Abbildungen

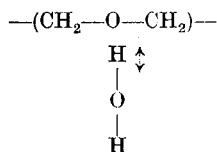
Inhaltsübersicht

Additionsprodukte aus einem und mehreren Mol Glycid und Fettaminen der Kettenlänge C₈–C₁₂ werden beschrieben. Oberflächenspannungen wäßriger Lösungen von N-(β,γ-Dihydroxypropyl)- und N,N-Bis-(β,γ-dihydroxypropyl)-n-alkylaminen der Kettenlänge C₈–C₁₂ werden bei 20 °C gemessen und die kritischen Micellbildungskonzentrationen (KMK) graphischen Darstellungen von Oberflächenspannungsmessungen entnommen. Die Gültigkeit der TRAUBESCHEN Regel innerhalb homologer Reihen wird überprüft.

1. Verwendung von Alkylenoxiden als Hydrophilierungsmittel

1.1. Verwendung von Äthylenoxid

Die Erkenntnis des Prinzips der Löslichmachung von hydrophoben Verbindungen durch sukzessive Anlagerung von Äthylenoxid bzw. Einführung längerer Polyglykolätherreste



↑↓ Symbol für Wasserstoffbrücken

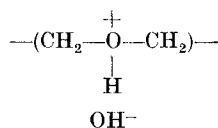
Anlagerung von Wassermolekülen an Äthylenoxid-Addukte mit Hilfe von Wasserstoffbrücken nach A. CHWALA und A. MARTINA³⁾ 4).

¹⁾ XIX. Mitt.: E. ULSPERGER u. H.-D. JACOBI, Fette, Seifen, Anstrichmittel **66**, 43 (1964).

²⁾ Teil der Dipl.-Arbeit R. DEHNS (Berlin 1963).

³⁾ A. CHWALA u. A. MARTINA, Melliand Textilber. **18**, 991 (1937).

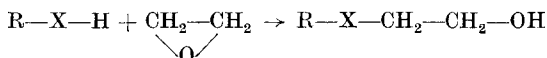
⁴⁾ A. CHWALA, Textilhilfsmittel, Verlag J. Springer, Wien 1939.



Kationenaktive Polyoxoniumverbindungen nach B. WURZSCHMITT⁵⁾.

ist auf Arbeiten von C. SCHÖLLER zurückzuführen, die bis in das Jahr 1930 zurückreichen.

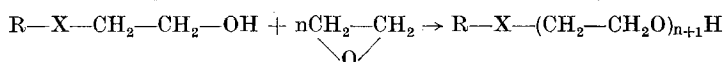
Äthylenoxid zeichnet sich durch große Reaktionsfähigkeit aus. Es addiert Verbindungen mit aktiven Wasserstoffatomen gemäß nachstehender Formulierung,



XH beispielsweise Carboxyl-, Alkohol- oder Aminogruppe

R = hydrophober Rest

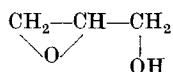
wobei in erster Stufe Glykolderivate gebildet werden. Durch weitere schrittweise Äthylenoxidanlagerung entstehen polymerhomologe Verbindungen, wie es sich durch folgendes Formelbild allgemein wiedergeben läßt:



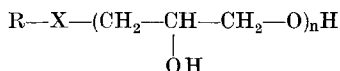
Unter diesen Verbindungen fanden Ester-, Äther-, Amin-, Amid-, Imidazolin- und Thioäther-Addukte besondere Beachtung. Die Alkylphenoladdukte (Igepal C und W) und die äthoxylierten langkettigen Mono- und Difettsäureester des Anhydrosorbis (Tween) gewannen als Vertreter nichtionogener grenzflächenaktiver Stoffe hervorragende Bedeutung.

1.2. Verwendung anderer Alkylenoxide

In weit geringerem Maße als Äthylenoxid wurden bisher andere Alkylenoxide, wie Propylenoxid oder 1,2-Epoxy-3-oxypentan (Glycid)



als Hydrophilierungsmittel herangezogen. Die z. B. durch Anlagerung von Glycid an hydrophobe Verbindungen entstehenden niedermolekularen Additionsprodukte bzw. polymerhomologen offenkettigen Glycerinäther

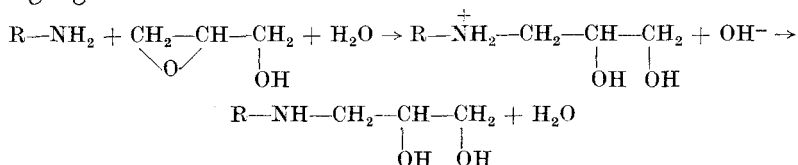


enthalten sowohl Hydroxylgruppen als auch ätherartig gebundene Sauerstoffatome und zeichnen sich durch besonders starke Hydratationsfähigkeit aus. Ihnen soll in dieser Arbeit besondere Aufmerksamkeit geschenkt werden.

⁵⁾ B. WURZSCHMITT, Fresenius' Z. analyt. Chem. **130**, 105 (1950).

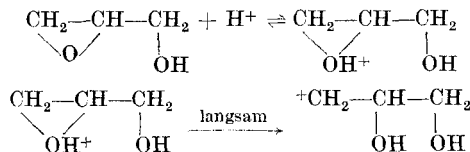
1.21. Reaktionsmechanismus der Anlagerung von Glycid an hydrophobe Verbindungen

Basen und Säuren beschleunigen katalytisch die konsekutive Anlagerung des monomeren Glycids an Verbindungen, die aktive Wasserstoffatome besitzen. Der Mechanismus der Reaktion ist wahrscheinlich je nach Wahl der Katalysatoren verschieden. Alkalisch katalysierte Reaktionen des Glycids lassen sich bequem nach T. M. LOWRY⁶⁾ unter Annahme eines trimolekularen Vorganges deuten:

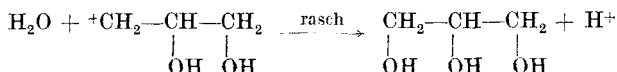


Das in vorstehende Gleichung mit einbezogene, als Protonendonator fungierende Wasser ist erforderlich, weil sonst zwischen Aminen und Alkylenoxiden keine Reaktion zustande kommt.

Der durch saure Katalysatoren beschleunigte Additionsvorgang des Glycids vollzieht sich nach einem monomolekularen nucleophilen Substitutionsmechanismus (S_N¹) in zwei Stufen:



In der zweiten Stufe kommt es zur Bildung des Reaktionsproduktes. Zum Beispiel:



Anlagerungsprodukte von Glycid lassen eine strenge Einordnung unter Additions- oder Kondensationspolymere im Sinne von W. H. CAROTHERS nicht zu, weil sie auch durch Abspaltung von Salzsäure aus Glycerin- α -monochlorhydrinderivaten entstehen können.

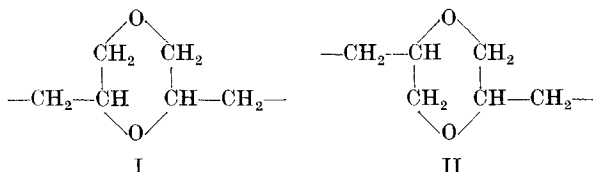
Bei der konsekutiven Anlagerung von Glycid kann man kinetisch drei Stufen unterscheiden:

1. Die Reaktion des Glycids mit dem Ausgangsstoff, wodurch umsatzfähige primäre und sekundäre OH-Gruppen gebildet werden.

⁶⁾ Eine trimolekulare Reaktion wurde von LOWRY zur Deutung der Mutarotation von Tetramethylglucose angenommen [J. chem. Soc. **127**, 1371, 1385 (1925)].

2. Die Reaktion des Glycids mit den umsatzfähigen Hydroxylgruppen nach 1 zu offenkettigen Polyglycerinäthern.

3. Die Bildung von cyclischen Äthern durch Wasserabspaltung aus offenkettigen, gemäß I und II



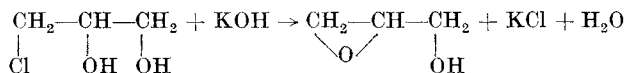
je nach Wahl der Katalysatoren und Reaktionsbedingungen.

Man darf annehmen, daß Addition von Glycid vorzugsweise an Hydroxylgruppen mit der größeren Azidität erfolgt und daß deswegen keine Verätherungen sekundärer Hydroxylgruppen bei Anwesenheit primärer stattfinden. Nach Berichten einer Reihe von Autoren⁷⁾ entsteht z. B. bei der Anlagerung von 1 Mol Äthylenoxid an 12-Hydroxystearinsäure zunächst der Monoglykolester. Die weitere Anlagerung von Äthylenoxideinheiten erfolgt an glykolischen und nicht an der sekundären Hydroxylgruppe, wie sich aus Neutralisationsäquivalent und Schmelzpunkt durch Verseifung zurückgewonnener Fettsäure ergab.

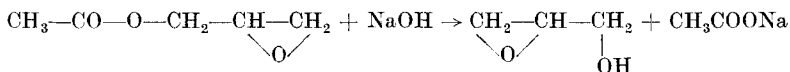
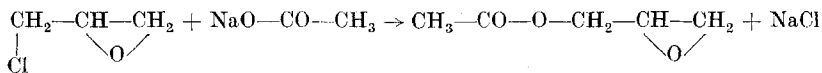
1.22. Herstellung von Glycid

Glycid (1,2-Epoxy-3-oxypropan) ist als bifunktionelle Verbindung für Synthesen besonders gut geeignet. Es spielt z. B. beim Aufbau von Epoxidharzen eine große Rolle. Seine Herstellung kann erfolgen aus:

1. Glycerin- α -monochlorhydrin⁸⁾



2. Epichlorhydrin⁹⁾

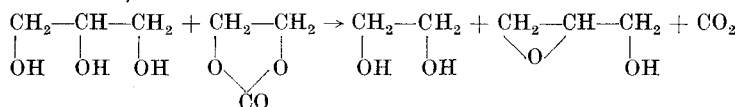


⁷⁾ A. T. BALLUN, J. N. SCHUMACHER, G. E. KAPPELLA u. J. V. KARABINOS, J. Amer. Oil Chemists' Soc. **31**, 20 (1954).

⁸⁾ J. U. NEF, A. **335**, 202 (1904).

⁹⁾ V. GEGERFELT, Bl. (2), **23**, 160 (1875).

Auch technische Verfahren zur Gewinnung von Glycid aus Glycerin- α -monochlorhydrin wurden entwickelt¹⁰⁾. Neuerdings ist ein Verfahren aus Glycerin und Äthylencarbonat bekannt geworden, das Glycid in etwa 86proz. Ausbeute liefert¹¹⁾:



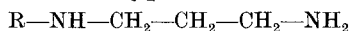
Noch gibt es nicht genügend Betriebe der chemischen Großindustrie, die nach technischen Verfahren die Gewinnung von Glycid betreiben. Glycid ist vor allem hinsichtlich seiner Herstellungskosten wesentlich teurer als Äthylenoxid. Dennoch bietet es als Hydrophilierungsmittel gewisse Vorteile, die es zweckmäßig erscheinen lassen u. a. seine grenzflächenaktiven Addukte auf Spezialgebieten systematisch zu überprüfen.

Glycid ist eine Flüssigkeit, die einen Siedepunkt bei Normaldruck von 161–163 °C besitzt, eine Eigenschaft, die es ermöglicht, leicht exakte Dosierungen vornehmen zu können und Reaktionen drucklos in einfachen Gefäßen bei verhältnismäßig hohen Reaktionstemperaturen ablaufen zu lassen. Es ist nach C. H. HINE und Mitarbeiter¹²⁾ nur schwach giftig und verursacht bei wiederholtem Kontakt mit der Haut lediglich unerhebliche Hautreizungen. Auf die Überlegenheit der Glycid-Addukte auf Grund ihrer besseren Hydratation im Vergleich zu Äthylenoxid-Addukten wurde bereits hingewiesen.

2. Fettaminaddukte

Amin-Addukte des Äthylenoxids spielen als Emulgier- und Textilhilfsmittel wie auch als Zwischenprodukte für eine Reihe von anderen gebräuchlichen grenzflächenaktiven Stoffen eine beachtliche Rolle.

Als hydrophobe Ausgangsstoffe stehen hauptsächlich Fettamine, die man heute aus Nitrilen durch katalytische Hydrierung leicht gewinnen kann, zur Verfügung. Auch Diamine vom Typus



aus Kokos-, Soja- oder Talgfettsäuren hergestellt (Duomeen), kommen in Frage.

3. Aufgabenstellung

In der vorliegenden Arbeit machten wir uns zur Aufgabe:

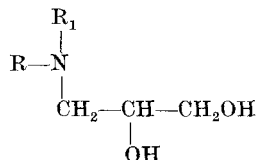
1. Die Addition von einem und zwei Mol Glycid an n-Fettamine der Kettenlänge C₈–C₁₂ vorzunehmen.

¹⁰⁾ US 2070 990, 25. 6. 34/16. 2. 37, Shell Development Co.

¹¹⁾ H. A. BRUSON u. T. W. RIEMER, US 2636040, 6. 10. 50/21. 4. 53, Industrial Rayon Corp.

¹²⁾ C. H. HINE, Arch. ind. Health 1956, Nr. 3, 250–264.

amine der allgemeinen Formel



berichtet, worin R einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest von 6 bis 16 C-Atomen und R₁ einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 5 C-Atomen oder eine Hydroxyalkyl- bzw. eine Dihydroxyalkylgruppe mit 2 bis 4 C-Atomen oder einen Aryl- oder Aralkylrest bedeuten.

In diesem Zusammenhang beschrieben Autoren der oben erwähnten DAS auch die Herstellung des N, N-Bis-(β,γ-dihydroxypropyl)-n-dodecylamins¹⁹⁾.

Als Detergentien und Netzmittel wurden auch die Carbonsäureester von Amin-Glycid-Addukten²⁰⁾ und die Schwefel- und Phosphorsäureester von N, N-Bis-(β,γ-dihydroxypropyl)-alkylaminen mit einer Kohlenwasserstoffkette von mindestens 12 C-Atomen²¹⁾ empfohlen.

Die Herstellung von N-(β,γ-Dihydroxypropyl)-n-undecylamin und von Additionsprodukten des Glycids an Verbindungen wie Carbonsäuren, Alkohole, Amine, Amide und andere beschrieben L. ORTHNER und CL. HEUCK²²⁾ in einem Patent.

Die gleichen Autoren berichteten in einem weiteren Patent²³⁾ über analoge Umsetzungen mit anderen Alkylenoxiden. Sie erwähnten auch die Reaktion von ungesättigten Fettaminen oder aromatischen Aminen mit einem Gemisch von Glycid und Äthylenoxid.

5. Eigene Versuche

5.1. N-(β,γ-Dihydroxypropyl)-n-alkylamine der Kettenlänge C₈—C₁₂

Die Darstellung der N-(β,γ-Dihydroxypropyl)-n-alkylamine erfolgte in Anlehnung an die oben erwähnte Patentschrift von L. ORTHNER und CL. HEUCK²²⁾. In methanolischer Lösung wurden Glycid und n-Alkylamin in äquimolaren Mengen miteinander umgesetzt. Nach dem Abdestillieren des Methanols erstarrten die Reaktionsprodukte beim Abkühlen. Als Lösungsmittel zum Umkristallisieren größerer Substanzmengen eignete sich Benzin (Kp. 50°—60°C) am besten. Zur vollständigen Beseitigung des Lösungsmittels und zur Trocknung wurden die in Nadeln kristallisierenden N-(β,γ-Dihydroxypropyl)-n-alkylamine im Exsikkator längere Zeit über Paraffin und Phosphorpentoxid aufbewahrt. Auch aus Wasser ließen sich die erhaltenen Substanzen umkristallisieren, infolge der geringen Löslichkeit werden jedoch verhältnismäßig große Mengen des Lösungsmittels gebraucht. Als

²⁰⁾ F. P. 866855, 23. 8. 40/15. 9. 41, C. 1942/II, 1982, Sandoz AG.

²¹⁾ A. W. RALSTON u. J. HARWOOD, A. P. 2229307, 30. 1. 40/21. 1. 41, Armour u. Co., C. 1941/II, 1491.

²²⁾ L. ORTHNER u. CL. HEUCK, A. P. 2089569, 23. 2. 33/10. 8. 37, I. G., C. 1937/II, 3528.

²³⁾ L. ORTHNER u. CL. HEUCK, A. P. 2131142, [27. 9. 38], I. G., C. A. 32, 9339 (1938).

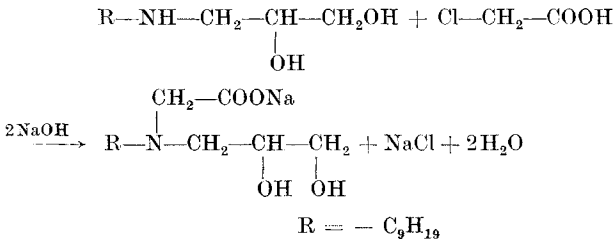
Vorteil dieser Methode wäre jedoch die wesentlich einfachere Trocknung zu erwähnen. Die Schmelzpunkte der aus Wasser oder Benzin (Kp. 50°–60°C) umkristallisierten Substanzen zeigen geringe Unterschiede (siehe Tab. 1). Die Ausbeuten lagen zwischen 52 und 64% d. Th.

Tabelle 1
Schmelzpunkte von N-(β,γ -Dihydroxypropyl)-n-alkylaminen

Amine	Fp. (aus H ₂ O umkr.)	Fp. (aus Benzin umkr.)
n-Octyl	61,5°–62,5°C	60°–62°C
n-Nonyl	67°–68°C	66°–67°C
n-Decyl	70°–70,5°C	68,5°–69,5°C
n-Undecyl	71,5°–72,5°C	70°–71°C
n-Dodecyl	76°–76,5°C	75°–76°C

5.11. Na-N-Nonyl-N-(β,γ -dihydroxypropyl)-glycinat

N-(β,γ -Dihydroxypropyl)-n-nonylamin wurde mit Chloressigsäure wie folgt umgesetzt und als Na-N-Nonyl-N-(β,γ -dihydroxypropyl)-glycinat charakterisiert. Eine Reinigung



des erhaltenen Rohproduktes erfolgte durch Fällen der konzentrierten wäßrigen Lösung mit Aceton (Wasser/Aceton = 1:10). Gut kristallisierte es, wenn die wäßrige Lösung nur bis zur schwachen Trübung mit Aceton versetzt wurde und anschließend bei Zimmertemperatur stehen blieb. Wir erhielten in 68proz. Ausbeute eine weiße kristalline Substanz, die sich bei 245°C zersetzt. Sie ist sehr gut löslich in Wasser, schwer löslich in Methanol, Äthanol, Butanol, Essigester und Tetrachlorkohlenstoff und unlöslich in Äther, Dioxan, Benzin (Kp. 50°–60°C), Benzol und Aceton.

5.2. N,N-Bis-(β,γ -dihydroxypropyl)-n-alkylamine der Kettenlänge C₈–C₁₂

In Anlehnung an das in der Auslegeschrift¹⁹⁾ beschriebene Verfahren zur Herstellung von N,N-Bis-(β,γ -dihydroxypropyl)-n-dodecylamin ließen wir n-Alkylamine und Glycid lösungsmittelfrei im Molverhältnis 1:2 aufeinander einwirken. Die Reaktion setzte sofort unter starker Wärmeentwicklung ein. Die Temperatur wurde anfangs durch Kühlung reguliert, dann zwischen 60° und 80°C gehalten. Nach beendeter Zugabe von Glycid wurde noch 3 Stunden lang auf 100°C erhitzt, wodurch nach unserer Feststellung die Ausbeuten gegenüber der Methode von A. KOTTLER und H. SCHEFFLER, die das Reaktionsprodukt bei Zimmertemperatur stehen ließen, etwas erhöht werden konnten. Die Rohprodukte wurden durch fraktionierte Vakuumdestillation aufgearbeitet. Eine Ausnahme bildete das N,N-Bis-(β,γ -dihydroxypropyl)-n-dodecylamin. Es ist im Gegensatz zu den niederen Gliedern der homologen Reihe nur schwach hygroskopisch und läßt sich aus Benzin (Kp. 50°–60°C) umkristallisieren. N,N-Bis-(β,γ -dihydroxypropyl)-n-dodecylamin schmilzt bei 60°–62°C.

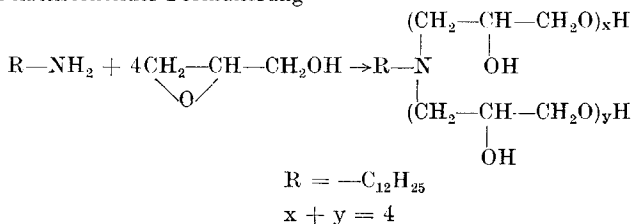
A. KOTTLER und H. SCHEFFLER¹⁹⁾ geben einen Siedepunkt von 250°/0,1 mm an. Der nachstehenden Tabelle 2 sind die Siedepunkte der N,N-Bis-(β,γ-dihydroxypropyl)-n-alkylamine zu entnehmen.

Tabelle 2
Siedepunkte der N,N-Bis-(β,γ-dihydroxypropyl)-n-alkylamine

Amine	Kp/mm Hg
n-Octyl	217°C/0,03 mm
n-Nonyl	216°—217°C/0,05 mm
n-Decyl	228°—229°C/0,12 mm
n-Undecyl	235°—240°C/0,1—0,09 mm
n-Dodecyl	247°—248°C/0,35 mm

5.3. Umsetzung von n-Dodecylamin mit 4 Mol Glycid

Gemäß nachstehender Formulierung



ließen wir 1 Mol n-Dodecylamin und 4 Mole Glycid aufeinander einwirken. Zu 1 Mol n-Dodecylamin tropften wir 4 Mol Glycid, wobei die Temperatur nach Zugabe der ersten beiden Mol bei 130°—150°C gehalten und das Reaktionsgemisch anschließend noch einige Zeit bei dieser Temperatur belassen wurde. Das entstandene gelbe Öl löste sich gut in Wasser, Benzol und Chloroform, weniger gut in Methanol, Äthanol und Butanol, schwer in Äther und Dioxan und bildete in wasserhaltigem Aceton und Essigester wenig beständige Emulsionen. Aus der konzentrierten alkoholischen Lösung konnte mit Äther ein öliges Produkt gefällt werden, dessen Neutralisationsäquivalent wir durch Titration mit n/10 HCl gegen Neutralrot ermittelten. Es entspricht, wie auch weitere Kennzahlen ergaben, einem polymerhomologen offenkettigen Äthergemisch, das im Mittel pro Mol n-Dodecylamin 7,74 Mol Glycerin ätherartig gebunden enthält. Nach scharfem Trocknen bei 100°C im Exsikkator über CaCl₂ erhielten wir eine zähe, stark hygroskopische gelblich gefärbte Masse. Durch Eindampfen der alkoholisch-ätherischen Mutterlauge wurde ein gelblich gefärbter flüssiger Rückstand erhalten, der sich destillativ nicht auftrennen ließ. Nach Trocknen über CaCl₂ ergab die Titration mit n/10 HCl einen durchschnittlichen Gehalt von 3,88 Mol Glycid pro Mol n-Dodecylamin.

6. Eigenschaften

6.1 Allgemeine Eigenschaften der N-(β,γ-Dihydroxypropyl)- und N,N-Bis-(β,γ-dihydroxypropyl)-n-alkylamine der Kettenlänge C₈-C₁₂

N-(β,γ-Dihydroxypropyl)-n-alkylamine der Kettenlänge C₈-C₁₂ sind weiße, geruchlose und schwach hygroskopische Stoffe. Ihre Löslichkeit in Wasser wurde durch Titration der bei 20°C gesättigten Lösungen mit n/100 HCl festgestellt. Die ermittelten Werte sind der Tabelle 3 zu entnehmen.

Tabelle 3
 Löslichkeiten von N-(β,γ -Dihydroxypropyl)-n-alkyl-
 aminen

Amine	Löslichkeit in H ₂ O bei 20 °C [mg/l]	Konz. am KMK-punkt bei 20 °C [mg/l]
n-Octyl	1213	1102
n-Nonyl	499	412
n-Decyl	180	138
n-Undecyl	87	58,9
n-Dodecyl	13	—

Die Löslichkeitswerte am Punkte der kritischen Micellbildungskonzentration (Spalte 3) wurden graphischen Darstellungen von Oberflächenspannungsmessungen entnommen.

In Alkohol, Aceton, Essigester und Butanol sind vorstehende Amine leicht löslich, schwerer in Äther, Petroläther und Benzin (50°–60 °C).

N,N-Bis-(β,γ -dihydroxypropyl)-n-alkylamine der Kettenlänge C₈–C₁₂ fallen nach Destillation ihrer Rohprodukte als gelblich gefärbte Öle analysenrein an, die etwa im Laufe eines Jahres zu wachsartigen oder festen, stark hygroskopischen Substanzen erstarren. An der Luft nehmen sie sofort Feuchtigkeit auf und zerfließen. Aus diesem Grunde ist es auch nicht möglich, von bereits erstarrten Verbindungen exakte Schmelzpunkte zu bestimmen.

Eine Ausnahme bildet das N,N-Bis-(β,γ -dihydroxypropyl)-n-dodecylamin. Es ist fest, nur schwach hygroskopisch und läßt sich aus Benzin (Kp. 50°–60 °C) umkristallisieren. Die Löslichkeit der Bis-Derivate in Wasser ist außerordentlich gut. Genaue Werte lassen sich jedoch nicht angeben, weil die Lösungen mit zunehmender Konzentration immer viskoser werden und durch Micellbildung echte Lösungsvorgänge nur vortäuschen. Am Punkt der kritischen Micellbildungskonzentration (KMK) sind Löslichkeitswerte aus Tabelle 4 ersichtlich, die wiederum graphischen Darstellungen von Oberflächenspannungsmessungen entnommen wurden.

Tabelle 4
 Konzentration von N,N-Bis-(β,γ -
 dihydroxypropyl)-n-alkyl-
 aminen

Amine	Konz. am KMK-Punkt bei 20 °C [mg/l]
n-Octyl	748
n-Nonyl	727
n-Decyl	509
n-Undecyl	478
n-Dodecyl	335

Die Löslichkeiten in organischen Lösungsmitteln lassen sich etwa mit denjenigen der N-(β,γ -Dihydroxypropyl)-n-alkylamine vergleichen.

Es wurden auch Versuche unternommen, aus den N,N-Bis-(β,γ -dihydroxypropyl)-n-alkylaminen kristalline, nicht hygroskopische Derivate herzustellen. Bei der Tritylierung wurden nicht kristallisierende Öle erhalten, die erst bei Temperaturen unterhalb 0 °C erstarrten. Die Acetylierung mit Acetanhydrid und die Umsetzung mit p-Toluolsulfochlorid oder 2,4-Dinitrobenzoylchlorid ergaben keine kristallinen Derivate.

Ebenso konnten keine definierten Pikrate, Pikrolonate oder Oxalate erhalten werden. Hydrochloride und die Salze der Hexawolframsäure erwiesen sich als stark hygroskopisch.

6.2. Oberflächenspannungen

Die Oberflächenspannungswerte wäßriger Lösungen von N-(β,γ-Dihydroxypropyl)- und N,N-Bis-(β,γ-dihydroxypropyl)-n-alkylaminen der Kettenlänge C₈—C₁₂ verschiedener

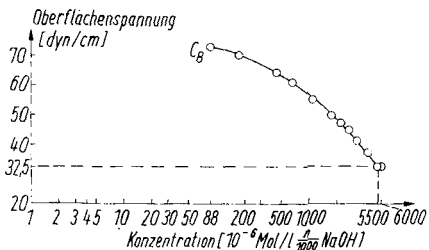


Abb. 1. Abhängigkeit der Oberflächenspannung vom Logarithmus der Konzentration des N-(β,γ-Dihydroxypropyl)-n-octylamins in n/1000 NaOH bei 20 °C

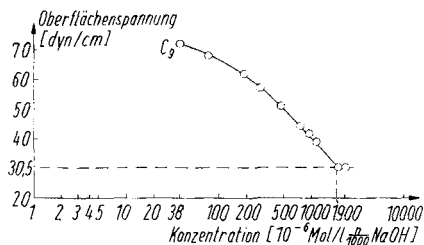


Abb. 2. Abhängigkeit der Oberflächenspannung vom Logarithmus der Konzentration des N-(β,γ-Dihydroxypropyl)-n-nonylamins in n/1000 NaOH bei 20 °C

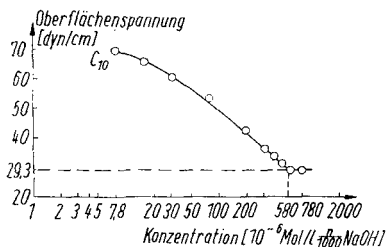


Abb. 3. Abhängigkeit der Oberflächenspannung vom Logarithmus der Konzentration des N-(β,γ-Dihydroxypropyl)-n-decylamins in n/1000 NaOH bei 20 °C

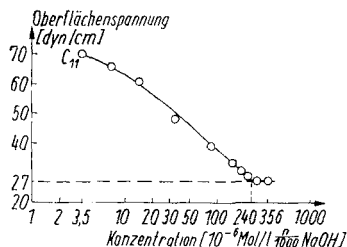


Abb. 4. Abhängigkeit der Oberflächenspannung vom Logarithmus der Konzentration des N-(β,γ-Dihydroxypropyl)-n-undecylamins in n/1000 NaOH bei 20 °C

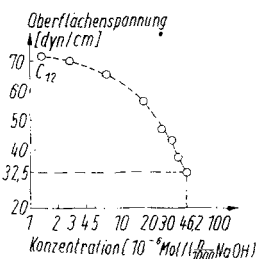


Abb. 5. Abhängigkeit der Oberflächenspannung vom Logarithmus der Konzentration des N-(β,γ-Dihydroxypropyl)-n-dodecylamins in n/1000 NaOH bei 20 °C

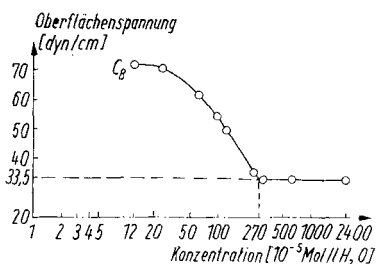


Abb. 6. Abhängigkeit der Oberflächenspannung vom Logarithmus der Konzentration des N,N-Bis-(β,γ-dihydroxypropyl)-n-octylamins in wäßriger Lösung bei 20 °C

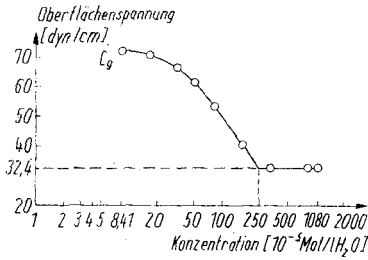


Abb. 7. Abhängigkeit der Oberflächenspannung vom Logarithmus der Konzentration des N,N-Bis-(β,γ -dihydroxypropyl)-n-nonylamins in wäßriger Lösung bei 20 °C

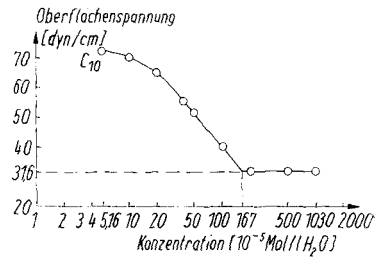


Abb. 8. Abhängigkeit der Oberflächenspannung vom Logarithmus der Konzentration des N,N-Bis-(β,γ -dihydroxypropyl)-n-decylamins in wäßriger Lösung bei 20 °C

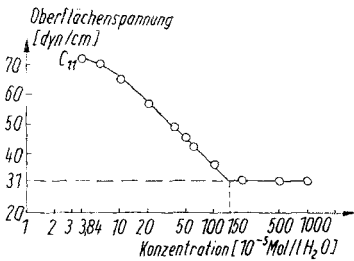


Abb. 9. Abhängigkeit der Oberflächenspannung vom Logarithmus der Konzentration des N,N-Bis-(β,γ -dihydroxypropyl)-n-undecylamins in wäßriger Lösung bei 20 °C

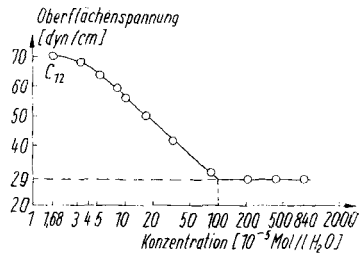


Abb. 10. Abhängigkeit der Oberflächenspannung vom Logarithmus der Konzentration des N,N-Bis-(β,γ -dihydroxypropyl)-n-dodecylamins in wäßriger Lösung bei 20 °C

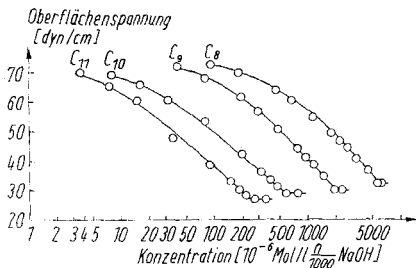


Abb. 11. Abhängigkeit der Oberflächenspannung vom Logarithmus der Konzentration der N-(β,γ -Dihydroxypropyl)-n-alkylamine der Kettenlänge C_8 bis C_{11} in $n/1000$ NaOH bei 20 °C

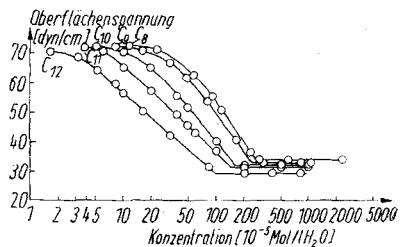


Abb. 12. Abhängigkeit der Oberflächenspannung vom Logarithmus der Konzentration der N,N-Bis-(β,γ -dihydroxypropyl)-n-alkylamine der Kettenlänge C_8 bis C_{12} in wäßriger Lösung bei 20 °C

Konzentrationen gegen Luft wurden mit dem Interfacialtensiometer nach LeCOMPTE DU NOÛY bei 20°C gemessen. Alle verwendeten Substanzen lagen analysenrein vor. Bei den N-(β,γ -Dihydroxypropyl)-n-alkylaminen verwendeten wir als Ausgangslösungen für die Verdünnungsreihen gesättigte Lösungen der jeweiligen Amine in n/1000 NaOH, um den Einfluß von CO₂ während der Messungen auszuschließen. Die Konzentrationen der N,N-Bis-(β,γ -dihydroxypropyl)-n-alkylamine in wäßriger Lösung mußten durch Titration mit n/10 HCl gegen Neutralrot festgestellt werden, da diese Substanzen stark hygroskopisch sind. Auf Grund der Meßergebnisse erhielten wir graphische Darstellungen, die wir in 12 Abbildungen (Abb. 1—12) nebenstehend wiedergeben. Aus Tabelle 5 sind die Konzentrationen und die Oberflächenspannungserniedrigungen am Punkt der kritischen Micellbildungskonzentration (KMK-Punkt) zu entnehmen.

Vom N-(β,γ -Dihydroxypropyl)-n-dodecylamin konnte auf Grund seiner geringen Wasserlöslichkeit der KMK-Punkt nicht ermittelt werden.

Tabelle 5
Konzentrationen und Oberflächenspannungen am
KMK-Punkt von N-(β,γ -Dihydroxypropyl)- und
N,N-Bis-(β,γ -dihydroxypropyl)-n-alkylaminen

Mono-Derivate	Konzentration [mg/l] 10 ⁻⁵ [Mol/l]		Oberflächen- spannung [dyn/cm]
n-Octyl	1102	550	32,5
n-Nonyl	412	190	30,5
n-Decyl	138	58	29,3
n-Undecyl	58,9	24	27,0
<hr/>			
Bis-Derivate			
n-Octyl	748	270	33,5
n-Nonyl	727	250	32,4
n-Decyl	509	167	31,6
n-Undecyl	478	150	31,0
n-Dodecyl	333,5	100	29,0

7. Überprüfung der TRAUBESchen Regel

Die TRAUBESche Regel besagt, daß in der Gleichung von v. SZYSKOWSKI das Verhältnis der spezifischen Kapillaraktivitäten b zweier aufeinanderfolgender Glieder einer homologen Reihe nahezu konstant ist und etwa 1:3,4 beträgt. Sie ist immer dann annähernd erfüllt, wenn die grenzflächenaktiven Substanzen schon bei niederen Konzentrationen ihrer Lösungen die Phasengrenze gegen Luft vollständig besetzen und einen idealen Grenzflächenfilm bilden. Dies leisten aber nur einige besonders aktive Vertreter nichtionogener grenzflächenaktiver Stoffe. Mit Hilfe der Gleichung nach

B. v. SZYSKOWSKI

$$\sigma_0 - \sigma = a \ln(1 + bc)$$

σ_0 = Oberflächenspannung des reinen Lösungsmittels

σ = Oberflächenspannung der Lösung

c = Konzentration der Lösung

a = Konstante

b = spez. Kapillaraktivität

in welcher die Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Konzentration zum Ausdruck kommt, wurden die spezifischen Kapillaraktivitäten berechnet und in jeder homologen Reihe miteinander verglichen:

$$\Delta\sigma = a \ln(1 + bc) \quad (1)$$

$$\Delta\sigma = a \ln \left[b \left(\frac{1}{b} + c \right) \right]$$

$$\Delta\sigma = a \ln b + a \ln \left(\frac{1}{b} + c \right) \quad (2)$$

Führt man die Näherungsgleichung

$$\ln(x + \alpha) \sim \ln \alpha + 2 \frac{\alpha}{2\alpha + x}, \quad x > -\alpha, \alpha > 0 \quad (3)$$

in (2) ein, so ergibt sich:

$$\Delta\sigma = a \ln b + a \left(\ln \frac{1}{b} + \frac{2c}{\frac{1}{b} + c} \right)$$

Aus $\frac{\Delta\sigma_1}{\Delta\sigma_2}$ erhält man:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta\sigma_1}{\Delta\sigma_2} &= \frac{c_1(2 + c_2 b)}{c_2(2 + c_1 b)} \\ b &= \frac{2(\Delta\sigma_2 \cdot c_1 - \Delta\sigma_1 \cdot c_2)}{c_1 c_2 (\Delta\sigma_1 - \Delta\sigma_2)}. \end{aligned}$$

Für N-(β,γ -Dihydroxypropyl)-n-alkylamine errechneten wir folgende Werte:

$$b_{C_4} : b_{C_5} = 1:3,48$$

$$b_{C_7} : b_{C_{10}} = 1:8,4$$

$$b_{C_{10}} : b_{C_{11}} = 1:3,19$$

Für N,N-Bis-(β,γ -dihydroxypropyl)-n-alkylamine:

$$b_{C_4} : b_{C_5} = 1:12,3$$

$$b_{C_7} : b_{C_{10}} = 1:3,12$$

$$b_{C_{10}} : b_{C_{11}} = 1:4,05$$

$$b_{C_{11}} : b_{C_{12}} = 1:3,42.$$

Wie aus oben stehenden Ergebnissen hervorgeht, wird die TRAUBESCHE Regel in der homologen Reihe der N-(β,γ -Dihydroxypropyl)-n-alkylamine von Glied C_8 zu C_9 und C_{10} bis C_{11} erfüllt, von Glied C_9 zu C_{10} ist das Verhältnis

der spez. Kapillaraktivitäten jedoch größer. In der homologen Reihe der N,N-Bis-(β,γ -dihydroxypropyl)-n-alkylamine tritt nur bei den ersten beiden Gliedern eine große Abweichung auf. Wenn die eingangs gemachten Einschränkungen in bezug auf die Gültigkeit der Regel in Betracht gezogen werden, wenn weiter vielleicht meßbedingte Fehler nicht immer völlig ausgeschaltet werden konnten, so läßt sich aus den errechneten Verhältniszahlen auf die annähernde Gültigkeit der TRAUBESCHEN Regel für unsere Verbindungsklassen schließen.

8. Experimenteller Teil

8.1. N-(β,γ -Dihydroxypropyl)-n-octylamin

In einem 250-ml-Dreihalskolben, der mit Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter versehen ist, werden 26 g n-Octylamin (0,2 Mol) in 150 ml Methanol gelöst. Bei einer Temperatur von 60°—80°C, die durch ein Wasserbad reguliert wird, werden unter lebhaftem Rühren innerhalb von 1½ Stunden 15 g Glycid (0,2 Mol) zugetropft. Nachdem alles Glycid zugegeben ist, wird noch 1 Stunde lang gerührt. Nach dem Abdestillieren des Methanols erstarrt der Rückstand beim Abkühlen. Er kristallisiert aus Benzin (Kp. 50°—60°C) in Form feiner weißer Blättchen. Die durch dreimaliges Umkristallisieren aus Wasser erhaltenen weißen Nadeln besitzen einen Schmelzpunkt von 61,5°—62,5°C. Ausbeute 21,7 g (53% d. Th.).

Mikroanalyse: C₁₁H₂₅NO₂ Mol.-Gew. 203,32.

Ber.: C 64,97%; H 12,39%; N 6,88%;
gef.: C 64,94%; H 12,92%; N 6,96%.

8.2. N-(β,γ -Dihydroxypropyl)-n-nonylamin

Analog Vorschrift 8,1 werden 28 g n-Nonylamin (0,2 Mol) mit 15 g Glycid (0,2 Mol) umgesetzt, wobei man nach dem Umkristallisieren aus Benzin (Kp. 50°—60°C) 22,4 g (52% d. Th.) erhält. Die feinen weißen Nadeln, die beim Umkristallisieren aus Wasser anfallen, haben einen Schmelzpunkt von 67°—68°C.

Mikroanalyse: C₁₂H₂₇NO₂ Mol.-Gew. 217,36.

Ber.: C 66,29%; H 12,52%; N 6,46%;
gef.: C 66,55%; H 12,64%; N 6,73%.

8.3. N-(β,γ -Dihydroxypropyl)-n-decylamin

Man setzt wie in Vorschrift 8.1 beschrieben 31,6 g n-Decylamin (0,2 Mol) mit 15 g Glycid (0,2 Mol) um und erhält nach dreimaligem Umkristallisieren aus Benzin (Kp. 50°—60°C) 24,6 g (53% d. Th.) der oben genannten Verbindung. Die aus Wasser kristallisierenden Nadeln zeigen einen Schmelzpunkt von 70°—70,5°C.

Mikroanalyse: C₁₃H₂₉NO₂ Mol.-Gew. 231,38.

Ber.: C 67,47%; H 12,63%; N 6,06%;
gef.: C 67,36%; H 12,80%; N 5,98%.

8.4. n-(β,γ -Dihydroxypropyl)-n-undecylamin

34 g n-Undecylamin (0,2 Mol) werden wie unter 8.1 beschrieben, mit 15 g Glycid (0,2 Mol) umgesetzt. Das erhaltene Reaktionsprodukt wird dreimal aus Benzin (50°–60°C) umkristallisiert. Man erhält 27 g (55% d. Th.) der oben genannten Verbindung. Feine Nadeln, die aus Wasser auskristallisieren, schmelzen bei 71,5°–72,5°C.

Mikroanalyse: $C_{14}H_{31}NO_2$ Mol.-Gew. 245,41.

ber.: C 68,51%; H 12,72%; N 5,72%;

gef.: C 68,80%; H 12,60%; N 5,81%.

8.5. N-(β,γ -Dihydroxypropyl)-n-dodecylamin

37 g n-Dodecylamin (0,2 Mol) und 15 g Glycid (0,2 Mol) werden nach Vorschrift 8.1 miteinander zur Reaktion gebracht. Aus dem Rohprodukt werden nach dreimaligem Umkristallisieren aus Benzin (Kp. 50°–60°C) 33 g (63% d. Th.) Substanz erhalten. Aus Wasser kristallisieren feine weiße Nadeln, die einen Schmelzpunkt von 76°–76,5°C zeigen.

Mikroanalyse: $C_{15}H_{33}NO_2$ Mol.-Gew. 259,44

ber.: C 69,56%; H 12,36%; N 5,41%;

gef.: C 69,67%; H 13,00%; N 5,64%.

8.11. N,N-Bis-(β,γ -dihydroxypropyl)-n-octylamin

In einem mit Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter versehenen 100 ml-Dreihalskolben werden innerhalb von 1½ Stunden unter lebhaftem Rühren zu 26 g n-Octylamin (0,2 Mol) 30 g Glycid (0,4 Mol) hinzugetropft. Dabei färbt sich die Mischung grünlich bis gelb und wird zähflüssig. Da die Reaktion stark exotherm verläuft, wird durch Wasserkühlung die Temperatur zwischen 60° und 80°C gehalten. Nachdem alles Glycid zugegeben ist, wird noch drei Stunden lang auf einem siedenden Wasserbad erhitzt. Darauf wird im Vakuum destilliert. Im Vorlauf scheiden sich nach 12stündigem Stehen feste Bestandteile ab. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Benzin (Kp. 50°–60°C) erhält man 1,9 g N-(β,γ -Dihydroxypropyl)-n-octylamin mit einem Schmelzpunkt von 60°–61°C. Die Fraktion, die bei 217°/0,04 mm siedet, besteht aus N,N-Bis-(β,γ -dihydroxypropyl)-n-octylamin, einem gelblichen Öl, das etwa im Laufe eines Jahres allmählich zu einer weißen, festen und stark hygroskopischen Masse durchkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 33 g (59% d. Th.).

Mikroanalyse: $C_{14}H_{31}NO_4$ Mol.-Gew. 277,41.

ber.: C 60,59%; H 11,26%; N 5,05%;

gef.: C 60,78%; H 11,46%; N 4,89%.

8.12. N,N-Bis-(β,γ -dihydroxypropyl)-n-nonylamin

Analog Vorschrift 8.11 werden 28 g n-Nonylamin (0,2 Mol) mit 30 g Glycid (0,4 Mol) umgesetzt. Bei der Vakuumdestillation erhält man 2 Fraktionen:

Vorlauf: 130°–216°C/0,06 mm, 7 g

Hauptfraktion: 216°–217°C/0,05 mm, 33 g.

Aus dem Vorlauf werden durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Benzin (Kp. 50° bis 60°C) 4 g N-(β,γ -Dihydroxypropyl)-n-nonylamin gewonnen. Die Hauptfraktion besteht aus einem gelblichen Öl, das ganz langsam zu einer weißen, wachsartigen, stark hygroskopischen Masse erstarrt. Die Ausbeute beträgt 35 g (60% d. Th.).

Mikroanalyse: $C_{15}H_{33}NO_4$ Mol.-Gew. 291,44.

ber.: C 61,83%; H 11,41%; N 4,82%;

gef.: C 61,48%; H 11,82%; N 4,96%.

8.13. N,N-Bis-(β,γ-dihydroxypropyl)-n-decylamin

31,6 g n-Decylamin (0,2 Mol) werden mit 30 g Glycid (0,4 Mol) wie in Vorschrift 8.11 miteinander zur Reaktion gebracht. Bei der Destillation unter vermindertem Druck erhält man 3 Fraktionen:

1. Fraktion: 155°–201°C/0,12 mm 9,2 g;
2. Fraktion: 201°–228°C/0,12 mm 4,1 g;
3. Fraktion: 228°–229°C/0,12 mm 35 g.

Aus der ersten Fraktion werden wie unter 8.11 beschrieben, 1,2 g N-(β,γ-Dihydroxypropyl)-n-decylamin vom Schmelzpunkt 68,5°–69,5°C erhalten. Aus dem gelblichen Öl der dritten Fraktion kristallisiert etwa innerhalb 1 Jahres beim Aufbewahren bei niedriger Temperatur eine weiße, feste Masse aus, die an der Luft sofort zerfließt. Ausbeute: 35 g (57% d. Th.).

Mikroanalyse: C₁₆H₃₅NO₄ Mol.-Gew. 305,46.

ber.: C 62,90%; H 11,55% N 4,59%
gef.: C 62,70%; H 12,03%; N 4,59%.

8.14. N,N-Bis-(β,γ-dihydroxypropyl)-n-undecylamin

Nach Vorschrift 8.11 setzt man 34 g n-Undecylamin (0,2 Mol) mit 30 g Glycid (0,4 Mol) um. Die bei der Destillation im Vakuum erhaltenen 3 Fraktionen

1. Fraktion: 220°–231°C/0,1 mm 6 g
2. Fraktion: 227°–235°C/0,09–0,08 mm 11 g;
3. Fraktion: 235°–240°C/0,1 –0,09 mm 25 g;

werden aufgearbeitet. Man erhält aus der 1. Fraktion 0,5 g N-(β,γ-Dihydroxypropyl)-n-undecylamin vom Schmelzpunkt 70°–71°C. Die 2. und 3. Fraktion besteht aus einem gelblichen Öl, das nach längerem Stehen zu einer weißen, wachsartigen, stark hygroskopischen Masse erstarrt. Ausbeute 36 g (56% d. Th.).

Mikroanalyse: C₁₇H₃₇NO₄ Mol.-Gew. 319,49.

ber.: C 63,90%; H 11,69%; N 4,53%;
gef.: C 64,37%; H 11,83%; N 4,33%.

8.15. N,N-Bis-(β,γ-dihydroxypropyl)-n-dodecylamin

37 g n-Dodecylamin (0,2 Mol) werden analog Vorschrift 8.11 mit 30 g Glycid (0,4 Mol) umgesetzt. Bei der Vakuumdestillation erhält man folgende Fraktionen:

1. Fraktion: 56°–245°C/0,35 mm 10 g;
2. Fraktion: 245°–247°C/0,35 mm 12 g;
3. Fraktion: 247°–248°C/0,35 mm 30 g.

Aus Fraktion 1 werden wie bereits beschrieben, 2,3 g N-(β,γ-Dihydroxypropyl)-n-dodecylamin vom Schmelzpunkt 75°–76°C gewonnen. Aus Fraktion 2 und 3 erhaltenes Öl kristallisiert beim Abkühlen und wird aus Benzin (Kp. 50°–60°C) umkristallisiert. Es werden feine weiße Blättchen in einer Ausbeute von 39 g (58% d. Th.) vom Schmelzpunkt 50°–52°C erhalten.

Mikroanalyse: C₁₈H₃₉NO₄ Mol.-Gew. 333,52.

ber.: C 64,72%; H 11,77%; N 4,20%;
gef.: C 64,90%; H 11,82%; N 4,33%.

8.6. Umsetzung von N-Dodecylamin mit 4 Mol Glycid

In einem mit Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter versehenen 250-ml-Dreihalskolben läßt man unter gutem Rühren zu 37 g n-Dodecylamin (0,2 Mol) 60 g Glycid (0,8 Mol) zutropfen. Die Temperatur wird anfangs durch Wasserkühlung reguliert und später mit einem Ölbad auf 130–150 °C gehalten. Nachdem alles Glycid zugegeben ist, wird die Reaktionsmischung noch 4 Stunden lang weiter auf 150 °C erhitzt. Es entsteht eine gelbe, zähflüssige Substanz, die in wenig Alkohol gelöst wird. Aus der alkoholischen Lösung fällt man mit Äther ein gelbes Öl. Nach Trocknen im heizbaren Exsikkator über CaCl_2 ergibt die Titration mit n/10 Salzsäure gegen Neutralrot bis zur Orangefärbung einen durchschnittlichen Gehalt von 7,74 Mol Glycid/Mol n-Dodecylamin. Ausbeute: 24 g (31% d. Th.).

Mikroanalyse: Mittl. Mol.-Gew. 757,50.

Ber.: C 55,90%; H 9,70%; N 1,85%;

gef.: C 55,60%; H 10,30%; N 2,00%.

Durch Eindampfen der alkoholisch-ätherischen Mutterlauge wird ein gelbliches Öl erhalten. Wie die Titration mit n/10 HCl des über CaCl_2 getrockneten, hygroskopischen Öls zeigt, handelt es sich um ein Produkt, in dem auf 1 Mol n-Dodecylamin durchschnittlich 3,88 Mol Glycid entfallen. Ausbeute: 60,5 g (60% d. Th.).

8.7. Na-N-Nonyl-N-(β,γ -dihydroxypropyl)-glycinat

In einem 500-ml-Dreihalskolben, der mit Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter versehen ist, wird zu einer Lösung von 10,9 g N-(β,γ -Dihydroxypropyl)-n-nonylamin (0,05 Mol) in 100 ml n/2 Natronlauge langsam unter gutem Rühren und Erwärmen auf dem Wasserbad eine Lösung von 4,7 g Chloressigsäure (0,05 Mol) in 100 ml n/2 Natronlauge getropft. Nach beendeter Zugabe wird noch 2 Stunden lang auf 100 °C erhitzt. Um das o. g. Salz vom Natriumchlorid zu trennen, dampft man die wäßrige Lösung ein und extrahiert das gewonnene, getrocknete, weiße Reaktionsprodukt mit abs. Alkohol. Aus der alkoholischen Lösung wird das Salz durch Abdampfen des Alkohols gewonnen. Eine Reinigung erzielt man durch Fällen mit Aceton aus einer konzentrierten, wäßrigen Lösung (Wasser/Aceton = 1:10). Dieses Umfällen wird so lange wiederholt, bis in der wäßrigen Lösung mit Silbernitrat keine Cl-Ionen mehr nachzuweisen sind.

Es werden 10,2 g (68% d. Th.) in schmalen Blättchen kristallisierende Substanz vom Schmelzpunkt 245°–250 °C (unter Zersetzung) erhalten.

Mikroanalyse: $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{NO}_4\text{Na}$ Mol.-Gew. 297,38.

Ber.: Na 7,74%; N 4,72%;

gef.: Na 7,61%; N 4,53%.

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

Bei der Redaktion eingegangen am 6. März 1964.