

AMMONIAKLABORATORIUM OPFAU

Jos. Dr. Hummel
1479
Labor.-Bericht Nr.
vom 10.5.1937

1329

Dr. Hummel

Über hochschmelzende Wachse auf der Basis von höher-
molekularen Fettsäuren und aromatischen Diaminen.

16. Juni 1937/Si.

gez. Grimm

In der Anmeldung O.Z. 10007 vom 29. Mai 1937 konnte gezeigt werden, daß man wachsartige Stoffe von sehr hohem Tropf- bzw. Erweichungspunkt erhält, wenn man höhermolekulare aliphatische Karbonsäuren mit Benzidin zu Diacylderivaten kondensiert. Die Tropf- bzw. Erweichungspunkte dieser Verbindungen liegen in der Gegend von etwa 200°.

Um einen Vergleich mit anderen Amiden von höheren Fettsäuren zu haben, sind nachfolgend die Tropfpunkte einiger solcher Verbindungen angegeben¹⁾:

	IG-Wachs S	Riebeck-Wachs S T
Ammoniak	107°	-
Anilin	99°	-
Cyclohexylamin	96°	-
Hydrazin	110°	-
Äthylendiamin	120°	118°

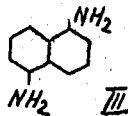
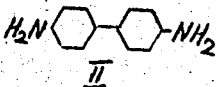
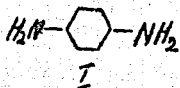
Bei der weiteren Bearbeitung dieses Gebietes ergab sich nun die interessante Tatsache, daß die Konstitution der aromatischen Komponente für die Höhe des Tropf- und Erweichungspunktes²⁾ von ausschlaggebender Bedeutung ist, während demgegenüber der Einfluß

1) Eine Reihe von aromatischen Amiden von Fettsäuren (Myristinsäure - Erukasäure) wurde von De Conno (Gaz. chim. Ital. Bd. 47, I, 93) beschrieben, der auch die p-Phenylendiamide dieser Fettsäuren synthetisierte und ihre relativ hohen Schmelzpunkte (140-180°) feststellte.

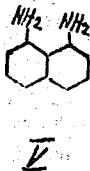
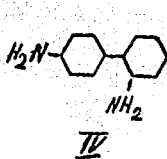
2) Die Tropfpunkte wurden nach der Methode von Ubbelohde, die Erweichungspunkte nach der Methode von Krämer-Sarnow bestimmt.

der Konstitution der verwendeten Fettsäure stark in den Hintergrund tritt. Der Einfluß des aromatischen Reaktionsteilnehmers ist durch die Stellung der beiden Aminogruppen zueinander, durch das Vorhandensein anderer Substituenten und im Falle der mehrkernigen aromatischen Diaminverbindungen auch durch die räumliche Lagerung der Benzolkerne zueinander bedingt.

Um einen möglichst hohen Tropfpunkt der wachsartigen Kondensationsprodukte zu erzielen, müssen die Aminogruppen in Parastellung zueinander stehen, also einen möglichst weiten Abstand voneinander haben. Diese Bedingung wird von p-Phenylendiamin (I), Benzidin (II) und in gewisser Hinsicht auch vom 1,5-Naphtylendiamin (III) erfüllt:



Wie stark sich diese Parasubstitution in den Tropf- und Erweichungspunkten der Fettsäurekondensationsprodukte auswirkt, zeigt der Vergleich der Kondensationsprodukte von IG-Wachs S und Riebeck-Wachs ST mit o-, m- und p-Phenylendiamin, mit Diphenylin (IV) und Benzidin, mit 1,8-Naphtylendiamin (V) und 1,5 Naphtylendiamin (III).



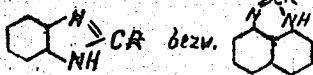
	IG-Wachs S		Riebeck-Wachs S T	
	Tropf- punkt	Erweichungs- punkt	Tropf- punkt	Erweichungs- punkt
3)				
o-Phenylendiamin	79°	82°	-	-
m-Phenylendiamin	98°	104°	-	-
p-Phenylendiamin	156°	152°	138°	108°
Diphenylin	80°	84°	87°	85°
Benzidin	221°	214°	180°	128°
3)				
1,8-Naphtylendiamin	94°	99°	-	-
1,5-Naphtylendiamin	174°	172°	-	-

Werden nun bei mehrkernigen, aromatischen Diaminen die beiden Benzolkerne durch Atome oder Atomgruppen unterbrochen, so zeigen die Kondensationsprodukte trotz paraständiger Aminogruppen wesentlich niedrigere Tropf- und Erweichungspunkte. Die Herabsetzung dieser Werte ist nach den Versuchsergebnissen dadurch bedingt, daß die beiden Benzolkerne nicht mehr linear - wie im Benzidinmolekül - miteinander verknüpft sind, sondern durch den Valenzwinkel der sie verbindenden Atome oder Atomgruppen in einem ganz bestimmten Winkel zueinander stehen. Dadurch tritt eine Annäherung der beiden Aminogruppen ein.

Als derartige Diamine wurden verwendet:

- 4,4'-Diaminodiphenylamin (VI)
- 4,4'-Diaminobenzophenon (VII)
- 4,4'-Diaminodiphenylmethan (VIII)
- 4,4'-Diaminodibenzyl (IX)




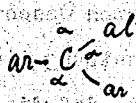
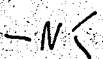

3) Die Fettsäurekondensationsprodukte von Diphenylin bzw. 1,8-Naphtylendiamin besitzen vermutlich Benzimidazol- bzw. Perimidin-^{Op} ^{Endiamin}struktur:

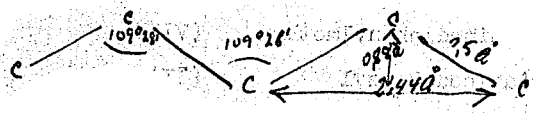


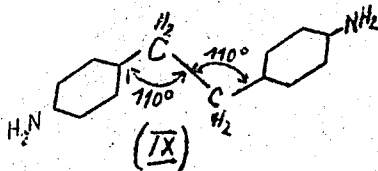
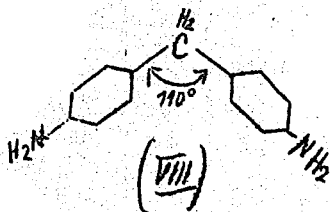
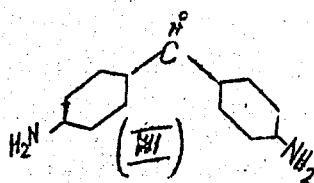
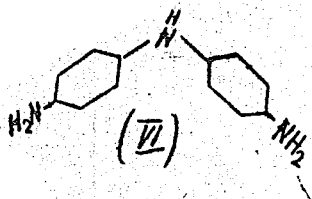
also Valke: Kollidationale Grundlagen
der Textilveredlung (1937)
S. 329:

1333

Valenzwinkel: nach L. Huall

Atom	Valenzwinkelgerüst	Struktur
	Tetraederwinkel $109^{\circ}28'$ näherlos $115^{\circ} \pm 10^{\circ}$	Struktur Zahlreihe organ. Ver. B. des Benzols
	$\alpha = 130^{\circ}$ $\beta = 100^{\circ}$ } eben $\alpha = \sim 110^{\circ}$ $\beta = \sim 120^{\circ}$ } eben	$y = C \begin{matrix} \text{N} \text{N} \\ \text{N} \text{N} \end{matrix}$ $O = C \begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \end{matrix}$
	180°	C_2H_2 , $H_2C=CH_2$
	$\alpha = 120^{\circ}$ eben $\beta = 120^{\circ}$ eben	C_6H_6 B. des Benzols
	$112 - 116^{\circ}$ näherlos 120° , eben 182°	NH_3 B_3H_3
	$104 - 100^{\circ}$ $\sim 116^{\circ}$ $\sim 122^{\circ}$	H_2O $(H_2O)_2$ O_3





	IG-Wachs S		Riebeck-Wachs S T	
	Tropf- punkt	Erweichungs- punkt	Tropf- punkt	Erweichungs- punkt
4,4'-Diaminodiphenylamin	121°	91°	-	-
4,4'-Diaminobenzophenon	119°	114°	-	-
4,4'-Diaminodiphenylmethan	127°	128°	129°	127°
4,4'-Diaminodibenzyl	167°	164°	-	-

Durch diese Knickung ergibt sich für das Gesamtmolekül der Fettsäurekondensationsprodukte eine ganz andersartige Raumerfüllung als im Falle der Kondensationsprodukte von linear gebauten Diaminen, was sich in der Lage des Tropf- bzw. Erweichungspunktes äußert. Besonders interessant ist der Befund, daß der Tropfpunkt des Kondensationsproduktes von IG-Wachs S mit 4,4'-Diaminodibenzyl (IX) um 40° höher liegt als der des Produktes aus IG-Wachs S und dem 4,4'-Diaminodiphenylmethan (VIII), das sich von dem Diaminodibenzyl lediglich durch das Fehlen einer Methylengruppe unterscheidet. Diese Tatsache liegt durchaus im Sinne der oben entwickelten Anschauung, d.h. unter Annahme eines zickzackförmigen Baues der Paraffinkette

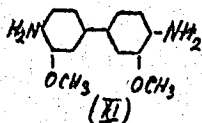
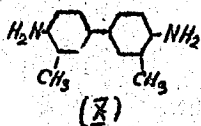
ist hier eine Entfernung der beiden Aminogruppen voneinander gegenüber dem 4,4' Diaminodiphenylmethan eingetreten, die in dem höheren Tropf- und Erweichungspunkt des Kondensationsproduktes zum Ausdruck kommt.

Über die oben angegebenen Anschauungen vom Bau der Diamine hinaus zeigt sich noch deutlich der Einfluß von Substituenten. Durch jede Substitution im Benzolkern tritt eine Erniedrigung des Tropf- bzw. Erweichungspunktes des Kondensationsproduktes ein. Als substituierte Benzidinderivate wurden verwendet:

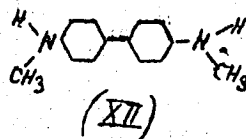
o-Tolidin (X)

o-Dianisidin (XI)

N,N'-Dimethylbenzidin (XII)



IG-Wachs S



	Tropf- punkt	Erweichungs- punkt
<i>o</i> -Tolidin	145°	136°
<i>o</i> -Dianisidin	76°	85°
<i>N,N'</i> -Dimethylbenzidin	134°	107°

Wie wenig die Fettsäurekomponente den Tropf- und Erweichungspunkt der Kondensationsprodukte beeinflusst, zeigen folgende Werte:

Benzidin	Tropf- punkt	Erweichungs- punkt
Stearinsäure	220°	219°
Oleinsäure	201°	193°
12-Oxystearinsäure	189°	176°
gehärtete Tranfettsäure	198°	165°
(Riebeck-Wachs S T)	180°	128°
(IG-Wachs S)	221°	214°

Dieselben Einflüsse hinsichtlich der Abhängigkeit des Tropf- bzw. Erweichungspunktes der Kondensationsprodukte von der Konstitution der aromatischen Komponente sind auch dann festzustellen, wenn man nicht aromatische Diamine mit aliphatischen Fettsäuren kondensiert, sondern umgekehrt aliphatische Amine mit aromatischen Dikarbonsäuren umsetzt. Als aliphatische Amine wurden Dodecylamin und Stearylamin, als aromatische Dikarbonsäuren

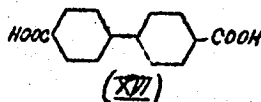
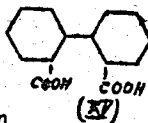
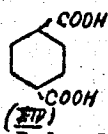
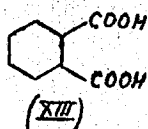
o-Phtalsäure (XIII)

Terephtalsäure (XIV)

Diphensäure (XV)

4,4'-Diphenyldikarbonsäure (XVI)

benützt:



Dodecylamin

Stearylamin

	Tropf- punkt	Erweichungs- punkt	Tropf- punkt	Erweichungs- punkt
o-Phtalsäure	66°	62°	49°	48°
Terephtalsäure ⁴⁾	164°	166°	150°	145°
Diphensäure	33°	-	31°	-
4,4'-Diphenyldi- karbonsäure ⁴⁾	203°	195°	176°	112°

⁴⁾ Die Terephtalsäure und 4,4'-Diphenyldikarbonsäure wurden wegen ihrer äußerst hohen Schmelzpunkte in Form ihrer Methylester verwendet.

Zusammenfassung.

Der Tropf- und Erstarrungspunkt der wachsartigen Kondensationsprodukte von höhermolekularen Fettsäuren mit aromatischen Diaminen hängt von der Konstitution der aromatischen Diamine ab. Um möglichst hohe Tropf- und Erstarrungspunkte zu erhalten, müssen die Aminogruppen in Parastellung stehen und möglichst weit voneinander entfernt sein. Dieselben Gesichtspunkte gelten auch, wenn die aromatische Komponente eine Dikarbonsäure und die aliphatische Komponente ein Monoamin ist.

Die vorliegende Arbeit wurde neben anderen Arbeiten in den Monaten April und Mai 1937 in der Gruppe Dr. Jahrstorfer ausgeführt.

fa Hummel