

Gelchromatographische Trennung von verzweigten Kohlenwasserstoffen aus Vaselinen

10. Mitteilung: Über den Einfluß chemischer und physikalischer Meßdaten auf die Gebrauchseigenschaften von Vaseline

Von H.-J. Langmaack und H. Sucker*

Aus dem Institut für Pharmazeutische Chemie, Abteilung für Pharmazeutische Technologie der Universität Hamburg

Es wurden sechs verschiedene Isofraktionen aus Vaselinen auf ihre chemische Zusammensetzung untersucht. Dazu wurden die Vaselinen zunächst in ungesättigte Kohlenwasserstoffe, n- und iso-Paraffine mit Hilfe von Silbernitrat-Kieselgel- bzw. Harnstoff-Kieselgel-Säulen getrennt und zur Aufklärung der chemischen Feinstruktur der Isofraktionen wurden diese präparativ gelchromatographisch nach Molekulargewichten fraktioniert. Die einzelnen GPC-Fraktionen wurden IR-spektroskopisch nach H. Luther und H. H. Oelert auf ihren Gehalt an CH₂-Gruppen in langen und kurzen Ketten, Methylgruppen, naphthenischen CH₂-Gruppen und tertiären C-Atomen geprüft. Dabei wurden innerhalb einer Vaseline besonders große Unterschiede zwischen den Strukturgruppen der festen und der flüssigen Kohlenwasserstoffe festgestellt. Die gefundenen Meßwerte regten zur Formulierung hypothetischer Strukturformeln an.

Gel Chromatographic Separation of Branched Hydrocarbons from Vaselines 10: Influence of Chemical and Physical Data on the Practical Properties of Vaseline

Six different iso-fractions from vaselines were examined for their chemical composition. The vaseline samples were first fractionated into unsaturated hydrocarbons, n- and iso-paraffins using silver nitrate and urea-silicagel columns respectively. For the determination of chemical fine structure, the iso-fractions were fractionated according to molecular weights by preparative gel chromatography. The individual GPC-fractions were examined by IR-spectroscopy according to H. Luther and H. H. Oelert in order to determine the content of CH₂-groups in long and short chains, methyl groups, naphthenic CH₂-groups and tertiary C-atoms. Large differences between the structural groups were observed between the solid and liquid hydrocarbons within the same vaseline sample. The values found were used to postulate the hypothetical structural formulae.

Einleitung

Handelsvaselinen bestehen zu 0.3 bis 12.8 % aus ungesättigten Kohlenwasserstoffen^{1,2}. 5 bis 15 % der gesättigten Kohlenwasserstoffe sind n-Paraffine und die restlichen 70 bis 90 % iso-Kohlenwasserstoffe^{1,3}.

Die erhaltenen GPC-Fraktionen werden auf chemische und physikalische Eigenschaften untersucht, um ihre Einflüsse auf die Eigenschaften der Gesamtvaseline kennenzulernen.

Die verwendeten Vaselinen zeigt Tab. 1.

Tabelle 1
Untersuchte Vaselinen

Bezeichnung	Farbe	Hersteller oder Lieferant	Herkunft soweit bekannt und Bemerkungen	Eingangsdatum
Pionier 01 (Laborbez.: Pio 01n)	weiß (snow white)	Hansen & Rosenthal *, Hamburg	Penns./USA „Naturvaselin“	28. 3. 69
Pionier 23 (Laborbez.: Pio 23n)	gelb	Hansen & Rosenthal, Hamburg	DEA-Vaseline	6. 12. 67
Pionier 60 (Laborbez.: Pio 60n)	weiß	Hansen & Rosenthal, Hamburg	BP/USP-Qualität Klatschtest pos.	6. 12. 67
Vaseline B	gelb	Vaselinwerk Schümann **, Hamburg	hydriertes Produkt	6. 11. 68
Vaselinmuster VI (Laborbez.: VI)	weiß	Vaselinwerk Schümann, Hamburg	Vaseline mit einem deklarierten Gehalt an Oppanol® B 50, Klatschtest negativ	
Grundstock zu Muster VI	weiß	Vaselinwerk Schümann, Hamburg		
Snow-White special	weiß (snow white)	USOCO, N.V. United States Oil Company NL***, Rotterdam 7	Klatschtest schwach positiv	16. 11. 72

* Herrn H. Hansen danken wir für die freundliche Überlassung von Vaselinemustern.

** Herrn H. O. Schümann danken wir für die Überlassung von Vaselinemustern. Ferner sind wir den Herren Dr. M. Abel und Dr. H. Brune für informative Gespräche dankbar.

*** Wir danken der Firma Wander AG, Bern, für die Überlassung eines Musters herzlich.

In der vorliegenden Arbeit wird die präparative Gelchromatographie der Isofraktionen von Vaselinen be-

* Anschrift der Verfasser: Dr. H.-J. Langmaack, Apotheke Allg. Krankenhaus St. Georg, 2000 Hamburg 1. Prof. Dr. H. Sucker, Fa. Sandoz AG, Pharm. Forschung und Entwicklung, CH 4002 Basel.

¹ R. Rincker u. H. Sucker, Fette · Seifen · Anstrichmittel 74, 21 [1972].

² H. Kassebaum u. H. Sucker, Fette · Seifen · Anstrichmittel 78, 207 [1976].

³ H. Kassebaum u. H. Sucker, Fette · Seifen · Anstrichmittel 78, 132 [1976].

Tabelle 2
Einstelldaten

Gerät	Eichung	Aufzeichnung der Molekulargewichtsvert.	Präparative GPC
Pumpe (Orlita DMP 1515)	100 ml/h (Kolbenhub 3 mm)	100 ml/h	100 ml/h
Injektionsventil (Chromatronix SV-8038)	Schlaufe: 2 ml bzw. 10 ml 60° C	Schlaufe: 2 ml 60° C	Schlaufe: 10 ml 60° C
Säule (Chromatronix LC-2-43)	Bettlänge: ca. 100 cm 50° C ± 1° C	Bettlänge: ca. 100 cm 50° C ± 1° C	Bettlänge: ca. 100 cm 50° C ± 1° C
Differentialrefr. (Waters Mod. R4)	Verstärkung: 1/8 50° C ± 0.1° C	Verstärkung: 1/4 50° C ± 0.1° C	Verstärkung: 1/16 bzw. 1/32 50° C ± 0.1° C
Kompensationsschreiber (Servogor Re 411)	Eingang: 100 m V Dämpfung durch Kondensator Papiervorschub 30 mm/h	- dto -	- dto -
Liquid-Chromatograph (Pye Unicam System 2)	Verdampferteil: 110° C Pyrolysofen: 600° C Detektorofen: (FID) 300° C Drahtgeschw.: 4 cm/sek Verstärkung: 1/10	110° C 600° C 300° C 4 cm/sek 1/5	0
Kompensationsschreiber (Philips PM 8000)	Eingang: 10 mV Dämpfung: (eingebaut) Papiervorschub 30 mm/h	- dto -	0
Syphon	10 ml	10 ml	10 ml
Fraktionssammler (LKB Radi Rac)	Dosierung: „Volumen“	Dosierung: „Volumen“	Dosierung: „Volumen“ Abfüllung: radial

1. Durchführung der Versuche

1.1. Versuchsanordnung

Nach Abtrennung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe und der n-Paraffine¹ wurde entsprechend der analytischen Gelchromatographie⁴ das Verfahren für eine präparative Trennung ausgearbeitet.

Die präparative Säule hatte einen Durchmesser von 5 cm und eine Höhe von 1 m. Als Gel diente Bio-Beads S-X1 (Bio-Rad Laboratories) in Toluol.

Um konzentrierte Lösungen der Kohlenwasserstoffgemische aufgeben zu können und um eine konstante Temperatur des Gelbettes zu erhalten, wurde die prä-

parative Säule bei 50° C gefahren, und auch die Proben wurden bei 50° C aufgegeben. Abb. 1 und Tab. 2 zeigen die Versuchsanordnung.

Tab. 3 zeigt die Eigenschaften der Säule; die Form der Eichpeaks der n-Paraffine entspricht weitgehend einer Gaußschen Glockenkurve.

Tabelle 3
Theoretische Böden der präparativen Säule

Eichsubstanz	V _e (ml)	α (cm)	β (ml)	N	EHTP
n-C ₃₆	1165	8.7	40	6786	0.015
n-C ₂₈	1240	9.0	45	6074	0.017
n-C ₁₇	1370	13.0	55	4964	0.021
Oppanol® B 10	650	3.15	40	2112	0.048

V_e = Elutionsvolumen
h = Höhe des Gelbettes (101 cm)
α = Peakhöhe
β = Bandbreite des Peaks bei α/2.72
N = Zahl der theoretischen Böden
EHTP = Höhe des theoretischen Bodens

⁴ R. Rincker u. H. Sucker, *Fette · Seifen · Anstrichmittel* 74, 181 [1972].

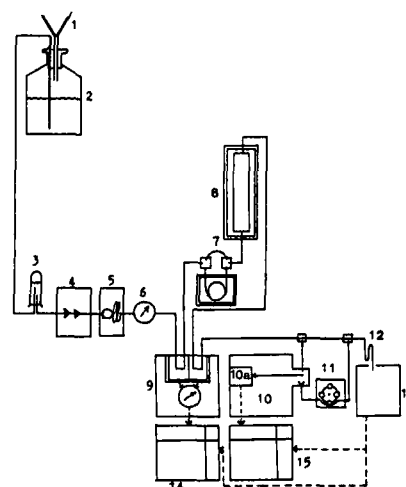


Abb. 1. Versuchsanordnung zur präparativen GPC
Es bedeuten:

1) Filter; 2) Lösungsmittelvorrat; 3) Luftblasenfänger; 4) Kolbenmembranpumpe; 5) Dämpfer; 6) Manometer; 7) Probeninjektionsventil; 8) Säule; 9) Differentialrefraktometer; 10) Liquid Chromatograph; 10a) FID; 11) Schlauchpumpe; 12) Syphon; 13) Fraktionssammler; 14) Kompensationsschreiber; 15) Kompensationsschreiber (7, 8 und 9 sind thermostatisiert)

1.2. Reproduzierbarkeit

Da durch die Auslegung der Säule Konzentration und Menge der Probe begrenzt sind, müssen gleiche Fraktionen von mehreren Durchgängen zusammengefügt werden, um ausreichende Substanzmengen zu erhalten. Durch die Thermostatisierung des langen Gelbettes wird der nach dem Packen und Verschließen der Säule erreichte Zustand des Gelbettes über Monate konstant gehalten und damit eine gute Reproduzierbarkeit der Elutionsvolumina gewährleistet. Die relative Standardabweichung der Anordnung wurde aus sechs Messungen im wöchentlichen Abstand berechnet und beträgt: $s_{rel} = 0.5\%$. Gemessen wurde die Fraktionszahl am Maximum der Eichkohlenwasserstoffe $n-C_{17}$, $n-C_{28}$ und $n-C_{36}$. Eine Fraktion entspricht 10 ml Eluat.

Tabelle 4

Reproduzierbarkeit der präparativen Trennung

Messung	$n-C_{17}$	$n-C_{28}$	$n-C_{36}$	Eichgerade m	b	$y = mx + b$ r
1	137.5	124.0	116.5	-0.0156	3.378	-0.99971
2	139.5	125.0	117.5	-0.0149	3.303	-0.99998
3	137.5	123.5	116.0	-0.0152	3.324	-0.99989
4	138.0	124.5	117.0	-0.0156	3.385	-0.99971
5	138.0	125.0	117.0	-0.0157	3.394	-0.99871
6	138.5	125.0	117.5	-0.0156	3.393	-0.99971
\bar{x}	138.2	124.5	116.9			
s	0.753	0.632	0.585	x = Fraktionszahl		
s_{rel}	0.545	0.508	0.499	y = log C-Zahl		

2. Ergebnisse

2.1. Vergleich der Elutionskurven der Originalvaselinen mit ihren Fraktionen der iso-, n- und ungesättigten Kohlenwasserstoffe

Die Gelchromatogramme der untersuchten Vaselineen weisen sehr unterschiedliche Gestalt auf (Abb. 2 bis 4). Es zeigt sich, daß die n-Paraffine bei Vaselineen mit zwei Maxima nur im Bereich der höhermolekularen Kohlenwasserstoffe liegen (Pionier 01n, Pionier 60n) oder daß nur geringe n-Paraffinanteile aus dem niedermolekularen Bereich stammen (Snow-White special). Auch bei Vaselineen mit nur einem Maximum entstammen die einzelnen Strukturklassen unterschiedlichen Molekulargewichtsbereichen.

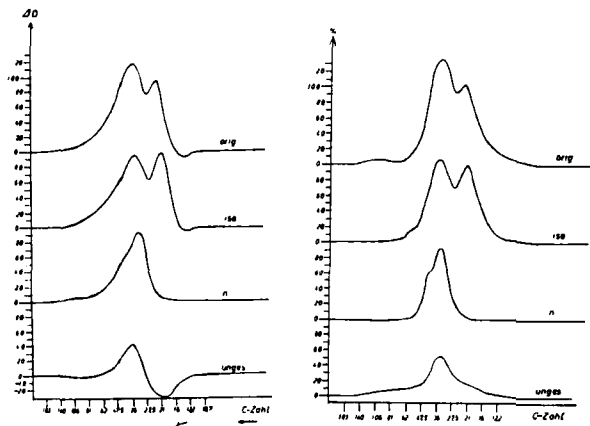


Abb. 2. Elutionsdiagramm der GPC von Vaselinefraktionen aus Pionier 01n (links Differentialrefraktometer, rechts Flammenionisationsdetektor)

Die negativen Ausschläge des Differentialrefraktometers im niedermolekularen Bereich werden nicht nur durch die ungesättigten Kohlenwasserstoffe, sondern auch durch gesättigte hervorgerufen und lassen extreme Strukturen der Kohlenwasserstoffe vermuten.

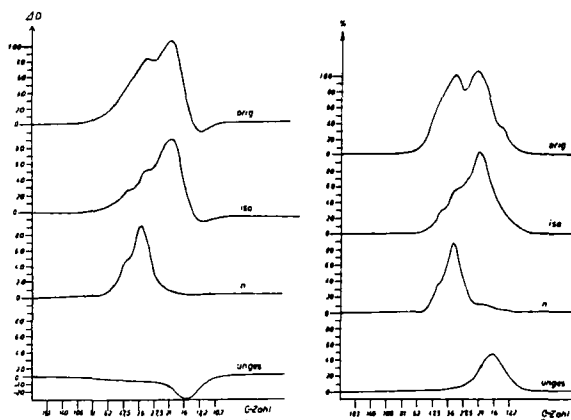


Abb. 3. Elutionsdiagramm der GPC von Vaselinefraktionen aus Pionier 60n (links Differentialrefraktometer, rechts Flammenionisationsdetektor)

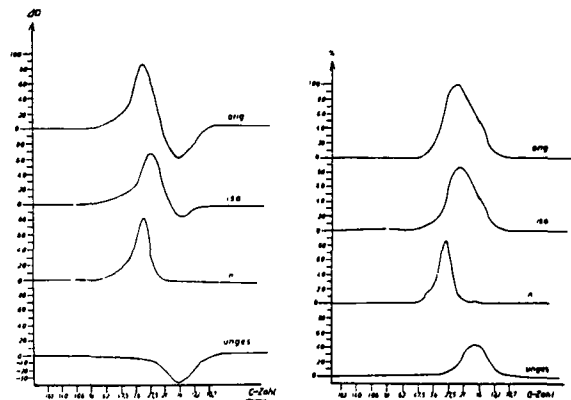


Abb. 4. Elutionsdiagramm der GPC von Vaselinefraktionen aus Pionier 23n (links Differentialrefraktometer, rechts Flammenionisationsdetektor)

Die Auswahl der GPC-Fraktionen für die weiteren Untersuchungen wurde so getroffen, daß erstens genügend Substanz vorhanden war und zweitens, daß möglichst geringe Überschneidungen der gaschromatographischen Verteilungskurven der GPC-Fraktionen zu beobachten waren. Es wurden deshalb je vier Fraktionen von 10 ml zu einer zusammengefaßt, im Vakuum vorsichtig vom Lösungsmittel befreit, ausgewogen und jede zweite bis dritte Fraktion untersucht.

2.2. Molekulargewichtsbestimmungen der GPC-Fraktionen

Die gelchromatographischen Molekulargewichtsbestimmungen von iso-Kohlenwasserstoffen bei einer Eichung des Systems mit n-Paraffinen ist unsicher. Daher wurden weitere Methoden herangezogen.

2.2.1. Gaschromatographie

Durch Dextsil® 300 GC, 3%ig auf Chromosorb, 2 ft lange Säule als stationäre Phase, ist es möglich, das Temperaturprogramm bis ca. 500°C auszudehnen. Hierdurch gelingt es, Kohlenwasserstoffe bis zu ca. 80 C-Atomen zu chromatographieren. Allerdings kann im hoch-

Tabelle 5

IR-Strukturgruppen von Pionier 01n iso und GPC-Fractionen

GPC-Fraktion	Gew.-%	C-Zahl	CH ₂ langkett.		CH ₂ kurzkett.		Methylgr.		CH ₂ naphth.		tertiäre C	
			%	bzgl. C-Zahl	%	bzgl. C-Zahl	%	bzgl. C-Zahl	%	bzgl. C-Zahl	%	bzgl. C-Zahl
gesamt	100	—	66.6	—	-1.6	—	17.2	—	2.5	—	13.7	—
98—96	2.9	93	80.5	74.9	-4.1	0	13.7	12.3	-0.6	0	6.4	5.8
105—108	4.8	59	82.3	48.5	-7.1	0	14.2	8.3	-2.3	0	5.9	3.5
117—120	10.3	41	85.4	35.0	-2.5	0	15.6	6.4	-5.1	0	4.0	1.6
129—132	9.1	29	55.9	16.2	3.4	1.0	20.9	6.1	3.5	1.0	16.3	4.7
141—144	3.6	23	41.1	9.5	6.4	1.5	23.6	5.4	7.2	1.7	21.7	5.2

Tabelle 6

IR-Strukturgruppen von Pionier 23n iso und GPC-Fractionen

GPC-Fraktion	Gew.-%	C-Zahl	CH ₂ langkett.		CH ₂ kurzkett.		Methylgr.		CH ₂ naphth.		tertiäre C	
			%	bzgl. C-Zahl	%	bzgl. C-Zahl	%	bzgl. C-Zahl	%	bzgl. C-Zahl	%	bzgl. C-Zahl
gesamt	100	—	52.6	—	10.0	—	21.0	—	1.0	—	15.3	—
101—104	3.4	59	79.5	46.9	-2.5	0	15.4	9.1	-4.2	0	9.3	5.5
109—112	6.2	51.5	81.5	42.0	-4.5	0	16.3	8.4	-5.7	0	7.9	4.1
117—120	11.2	39.5	80.5	28.2	-1.1	0	19.3	7.6	-8.2	0	8.4	3.3
125—128	14.6	32	54.4	17.4	8.4	2.7	22.8	7.3	-0.6	0	14.9	4.5
133—136	13.5	29	23.3	6.8	35.8	10.4	23.3	6.8	0	0	17.6	5.1
141—144	6.7	27	32.6	8.8	23.0	6.2	23.3	6.3	4.1	1.1	17.1	4.6

Tabelle 7

IR-Strukturgruppen von Pionier 60n iso und GPC-Fractionen

GPC-Fraktion	Gew.-%	C-Zahl	CH ₂ langkett.		CH ₂ kurzkett.		Methylgr.		CH ₂ naphth.		tertiäre C	
			%	bzgl. C-Zahl	%	bzgl. C-Zahl	%	bzgl. C-Zahl	%	bzgl. C-Zahl	%	bzgl. C-Zahl
gesamt	100	—	52.9	—	5.6	—	21.7	—	2.8	—	17.0	—
97—100	2.9	68	78.4	53.3	-5.1	0	15.7	19.7	-1.1	0	7.0	4.8
109—112	5.5	41	85.9	35.2	-7.4	0	15.8	6.5	-5.8	0	4.0	1.6
117—120	9.1	35	67.8	23.7	0.3	0.1	19.5	6.8	1.0	0.35	11.4	4.0
129—132	15.1	25.5	41.0	10.5	9.6	2.4	26.6	6.8	3.1	0.8	19.7	5.0
137—140	10.3	22.5	31.6	7.1	13.2	3.0	25.9	5.8	9.2	2.0	20.1	4.5
145—148	3.6	20	28.6	5.7	15.8	3.2	23.9	4.8	10.6	2.1	20.9	4.2

Tabelle 8

IR-Strukturgruppen von Plastibase®, Paraffinum subliquidum und GPC-Fractionen

GPC-Fractionen	Gew.-%	C-Zahl	CH ₂ langkett.		CH ₂ kurzkett.		Methylgr.		CH ₂ naphth.		tertiäre C	
			%	bzgl. C-Zahl	%	bzgl. C-Zahl	%	bzgl. C-Zahl	%	bzgl. C-Zahl	%	bzgl. C-Zahl
Öl aus Plastibase	100	29	28.7	—	9.2	—	25.8	—	7.8	—	28.5	—
I	75	32	30.7	9.8	7.5	2.4	26.0	8.3	5.8	1.9	30.0	9.6
II	25	19.5	16.6	3.2	8.6	1.6	23.9	4.5	18.6	3.5	32.3	6.1
Paraffin. subliquid.	100	29	21.2	—	11.5	—	27.3	—	8.2	—	31.8	—
I	30	32	30.5	9.8	12.7	4.1	30.4	9.8	-1.2	0	27.6	8.8
II	70	28	18.1	5.1	9.4	2.6	26.2	7.3	13.3	3.7	32.9	9.2

molekularen Bereich die Zuordnung von C-Zahlen zu Retentionszeiten nur durch Extrapolation der Eichkurve vorgenommen werden, die maximal bis zu 55 C durch n-Paraffine erstellt werden kann. Eine Molekulargewichtsbestimmung ist damit im höhermolekularen Bereich nur überschlagsmäßig möglich, so daß die Molekulargewichtsangaben aus der GPC dort sicherer sind.

2.2.2. Dampfdruckosmometrie

Die Ergebnisse aus der dampfdruckosmetrischen Molekulargewichtsbestimmung der GPC-Fractionen werden als die zuverlässigsten angesehen. Die Abweichungen der Ergebnisse von denen aus GPC und GC werden durch die Anwesenheit stark verzweigter naphthenischer KW besonders im niedermolekularen Bereich, ferner durch Unsymmetrien der KW-Verteilung in den Fraktionen, die am Rande oder zwischen zwei Peaks des Gelchromatogramms liegen, erklärt.

2.2.3. Infrarot-Strukturgruppenanalyse nach H. Luther und H. H. Oelert

Die Untersuchungen der chemischen Zusammensetzung von Vaselinen und ihrer iso- und GPC-Fractionen erfolgten mit Hilfe der IR-Strukturgruppenanalyse nach H. Luther und H. H. Oelert⁵⁻⁸.

Die Ergebnisse der Strukturgruppenanalyse der Ausgangs-iso-Fractionen und deren GPC-Fractionen sind beispielhaft in den Tabellen 5 bis 7 zusammengestellt.

Die Fraktionszahlen in Spalte 1 der Tabellen 5 bis 8 mit 10 multipliziert ergeben das Elutionsvolumen der untersuchten Kohlenwasserstoffe. Die Prozentangaben in Spalte 2 geben an, wieviel Anteil die jeweilige Gewichtsmenge an der gesamten iso-Fraktion der Vaseline besitzt.

Zum Vergleich sind die Strukturgruppen von Paraffinum subliquidum und dem Öl aus Plastibase® und je zwei daraus gewonnener GPC-Fractionen aufgeführt (Tab. 8).

Die Standardabweichung für die Angaben der prozentualen Strukturgruppenanteile wurden aus Wertepaaren von Messungen an sechs verschiedenen Vaselinen berechnet. Sie beträgt absolut für langkettige CH₂-Gruppen 1.95 %, kurz-kettige CH₂-Gruppen 2.54 %, Methylgruppen 0.146 %, naphthenische CH₂-Gruppen 0.90 % und tertiäre CH₂-Gruppen 1.34 %.

Die Strukturgruppenanalyse der GPC-Fractionen zeigt, daß bei allen untersuchten Vaselinen im Bereich der festen höhermolekularen Fraktionen die langkettigen, methylverzweigten KW ohne kurze Ketten (≤ 3 C-Atome) und ohne Naphthenanteil vorliegen. Erst bei den öligen Fraktionen lassen sich kurze Ketten und naphthenische CH₂-Gruppen nachweisen. Der Methylgruppenanteil und der Verzweigungsgrad der flüssigen Fraktionen ist höher als bei festen Fraktionen. Aus der sprunghaften Zunahme der Methylgruppenanteile und der Verzweigungsgrade beim Übergang von größeren zu kleineren Molekulargewichtsfractionen läßt sich direkt die Grenze zwischen festen und flüssigen Fraktionen ablesen. An diesen Stellen besitzen Vaselinen mit zwei Maxima in der GPC-Verteilungskurve das Minimum (Pionier 01 iso, Snow-

⁵ H. Luther u. G. Czerwony, Z. physik. Chem., Neue Folge 6, 286 [1956].

⁶ H. Luther u. H. H. Oelert, Angew. Chem. 69, 262 [1957].

⁷ H. Luther u. H. H. Oelert, Z. analyt. Chem. 183, 161 [1961].

⁸ H. Kassebaum u. H. Sucker, Fette · Seifen · Anstrichmittel 78, 132 [1976].

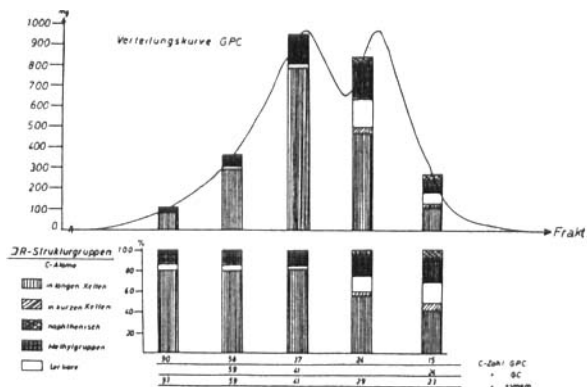


Abb. 5. Strukturgruppenverteilung der Isofraktion aus Vaseline Pionier 01n

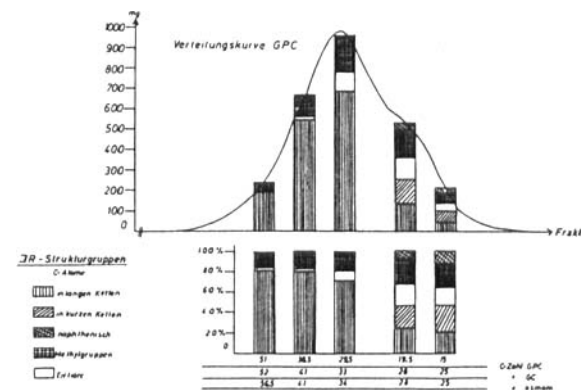


Abb. 6. Strukturgruppenverteilung der Isofraktion aus Vaseline B

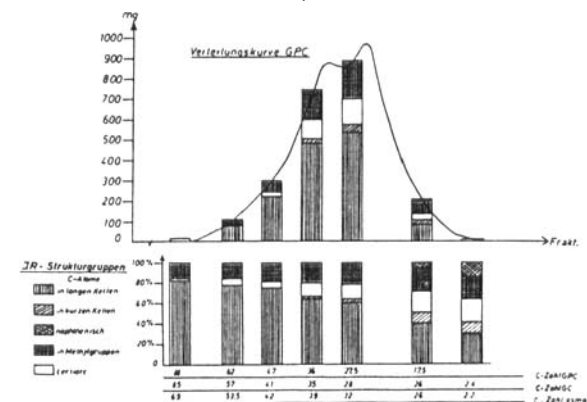


Abb. 7. Strukturgruppenverteilung der Isofraktion aus Vaseline-Muster VI

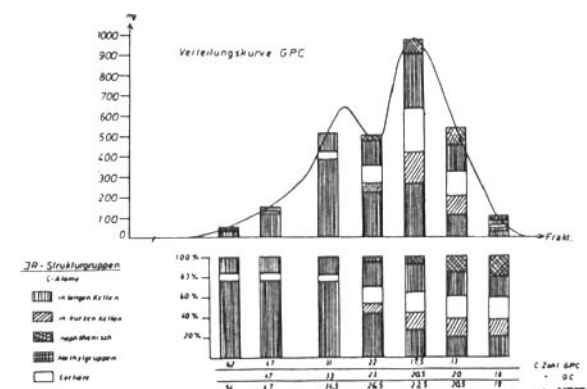


Abb. 8. Strukturgruppenverteilung der Isofraktion aus Vaseline Snow-White spec.

White spec. iso), andere Vaselinen weisen eine geringere Steigung zwischen dem Maximum und einer Schulter auf (Pionier 60n iso, B iso), so daß auf eine Mischung von Gatschen geschlossen werden kann.

Zur besseren Übersicht der Verteilung der Kohlenwasserstoff-Strukturen innerhalb der gesamten iso-Fraktion werden die Ergebnisse beispielhaft graphisch dargestellt (Abb. 5 bis 8).

Die Fläche unterhalb der GPC-Verteilungskurve stellt die gesamte iso-KW-Menge dar. Die Blöcke stellen die untersuchten GPC-Fractionen als Histogramm dar. Die Fläche innerhalb eines Blockes entspricht der Menge der KW, die in einer 40 ml-Fraktion enthalten sind und durch die IR-Strukturgruppenanalyse erfaßt worden sind. Die gelchromatographisch, gaschromatographisch und dampfdruckosmetrisch bestimmten Molekulargewichte sind unterhalb der Blöcke angegeben.

2.2.3.1. Hypothetische Strukturformeln

Bei Vaselinen und ihren iso-Fractionen sind die gefundenen Strukturgruppen auf Kohlenwasserstoffe von 200 bis 2000 Molekulargewichtseinheiten verteilt, so daß es nicht sinnvoll ist, aus den Ergebnissen der Strukturgruppenanalyse mittlere Moleküle zu konstruieren.

Da in den GPC-Fractionen jedoch enge Molekulargewichtsverteilungen vorliegen und die Strukturgruppen zwischen hochmolekularen und niedermolekularen Fraktionen stark differieren, können nun verschiedene mittlere Moleküle beschrieben werden, die in Vaselinen zu erwarten sind. Obwohl für derartige mittlere Moleküle sehr viele isomere Strukturen möglich sind, soll im folgenden versucht werden, jeweils auf die Strukturgruppenanalyse passende Formelbilder aufzustellen, um eine Vorstellung von den möglichen Strukturen zu erhalten. Im Bereich der festen KW ähneln sich die untersuchten Vaselinen sehr stark. Das mittlere Molekül besteht aus einer langen KW-Kette mit Methylverzweigungen (siehe Abb. 9 oben).

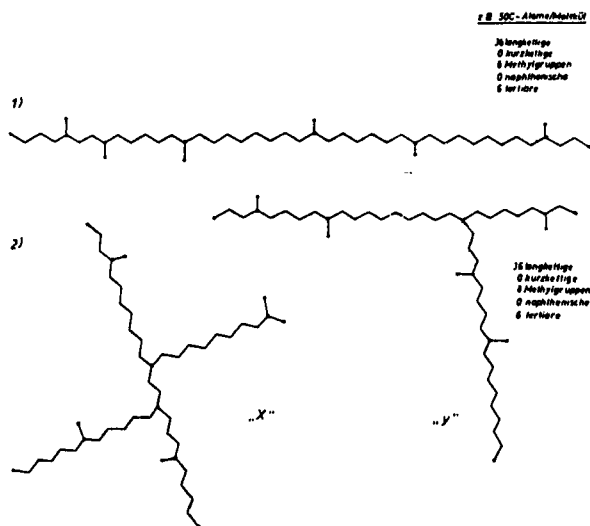


Abb. 9. Hypothetische Strukturen von langkettigen Vaselinkohlenwasserstoffen

Da jedoch ca. 85 Prozent dieser Moleküle auch in Thioharnstoff nicht einschließbar sind³, muß angenommen werden, daß nicht nur geradkettige Moleküle, sondern auch andere Strukturen wie „X“- und „Y“-ähnliche

Strukturen vorliegen, deren Seitenketten mehr als vier C-Atome enthalten und die in der Strukturgruppenanalyse bei den langen KW-Ketten gemessen werden (siehe Abb. 9 unten). Unterschiedliche Gehalte dieser und langgestreckter Moleküle könnten auch die gemessenen Unterschiede von Steigschmelzpunkten und Züigigkeiten (folgende Mitteilung) bei gleichen Ergebnissen der Infrarot-Strukturgruppen-Analyse erklären. Die Methylgruppengehalte dieser langkettigen Moleküle unterscheiden sich

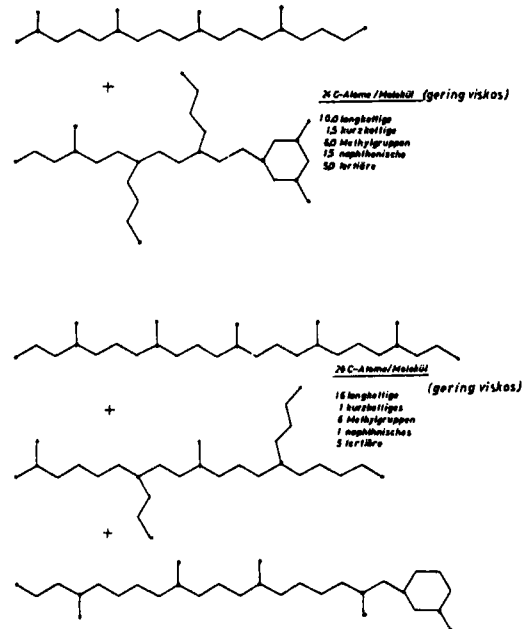


Abb. 10. Hypothetische Strukturen von Ölfractionen von Vaseline Pionier 01n

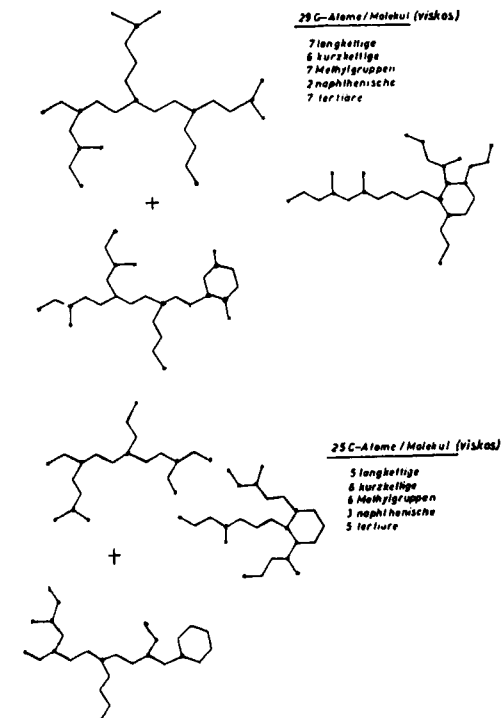


Abb. 11. Hypothetische Strukturen von Ölfractionen von Vaseline B

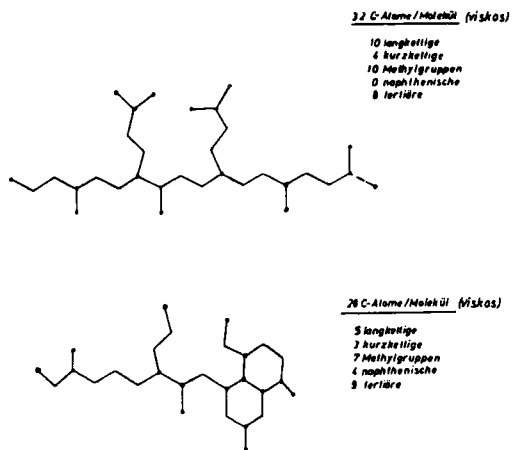


Abb. 12. Hypothetische Strukturen von Ölfraktionen von dickflüssigem Paraffin DAB 7

bei den untersuchten Vaselinen nur wenig. Sie betragen bei vergleichbar großen Molekülen von ca. 60 C-Atomen bei Pionier 01n iso 14.2%, bei Pionier 23n iso und bei Vaseline B iso 15.4% sowie bei Vaseline Muster VI iso, Snow-White spec. iso und Pionier 60n iso 15.7%.

Für den Ölanteil lassen sich stärker differenzierte Moleküle konstruieren (Abb. 10 bis 12).

Dabei können 2 Typen unterschieden werden: bevorzugt langgestreckte (Pionier 01n) oder stärker verzweigte Moleküle (Vaseline B). Letztere entsprechen Strukturen, wie sie auch für dickflüssiges Paraffin postuliert werden können.

Für die Durchführung der Mol.-Gew.-Bestimmung durch Dampfdruckosmometrie sind wir Herrn B. Walter, Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität Hamburg, zu Dank verpflichtet.

Eingegangen am 22. Januar 1976.

Bronidox, ein neues Konservierungsmittel für die Kosmetik Eigenschaften und toxikologisch-dermatologische Prüfergebnisse

Von M. Potokar, W. Greb, H. Ippen, H. I. Maibach, K. H. Schulz, P. Lorenz
und Chr. Gloxhuber*

5-Brom-5-nitro-1,3-dioxan (Bronidox) besitzt gute mikrobistatische Eigenschaften und eignet sich technologisch zur Konservierung von kosmetischen Produkten. In der vorliegenden Arbeit werden die zur gesundheitlichen Absicherung durchgeführten toxikologisch-dermatologischen Prüfungen beschrieben. Diese Untersuchungen haben ergeben, daß das Produkt für bestimmte Bereiche der Kosmetik einsetzbar ist und sich vorzugsweise zur Konservierung von Shampoos und Schaumbädern eignet.

Mikrobiologische und anwendungstechnische Eigenschaften

Bei der Entwicklung und Produktion von Kosmetika ist es ein wichtiger Teilaspekt, daß Konservierungsfragen bestmöglichst gelöst sind. Berücksichtigt werden müssen chemische Einflüsse wie Licht, Sauerstoff, Wärme und mögliche Unverträglichkeiten mit dem Verpackungsmaterial, daneben Wirkungen von Enzymen, die über Pflanzen- oder Organextrakte eingebracht werden. Weiter können Mikroorganismen Haltbarkeit und Ansehnlichkeit eines Kosmetikums stark beeinträchtigen. Sie können über die Rohstoffe oder beim Gebrauch des Kosmetikums eingeschleppt werden und zu Verfärbungen oder Geruchsveränderungen führen; Phasentrennungen oder Flockenbildung in klaren Lösungen können die Folge sein. Durch Gasbildung kann es zu Bombagen kommen oder es tritt sogar sichtbarer Bewuchs auf. Parallel mit diesen Änderungen können auch die Wirksam-

Bronidox – A New Preserving Agent for Cosmetics: Properties, Toxicological and Dermatological Assays

5-Bromo-5-nitro-1,3-dioxane (Bronidox) has good microbistatic properties and it is technologically suitable for preserving cosmetic products. In the present study, the results are reported of toxicological and dermatological tests, which were carried out in order to assess the safety of this product. These studies have shown that this product can be employed in certain fields of cosmetics, especially for preserving shampoos and foam baths.

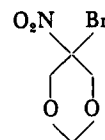
keit oder die Verträglichkeit des Produkts beeinflußt werden.

Behandlung mit Wasserdampf, Tyndallisieren oder die Einwirkung ionisierender Strahlen sind im Falle von Kosmetika nicht geeignet, um „einen vorgegebenen Zustand aufrecht zu erhalten“.

Was bleibt, ist die Verwendung mikrobistatisch oder mikrobizid wirkender Substanzen. Bei Kosmetika muß sowohl die Kontaminationsmöglichkeit durch Pilze — vorwiegend Penicillium-, Mucor- und Aspergillus-Arten — als auch durch Bakterien berücksichtigt werden¹.

Man braucht also Konservierungsmittel mit breitem Wirkungsspektrum, die zudem bei vorgegebenen pH-Werten mit den Inhaltsstoffen der Kosmetika verträglich und stabil sowie beim geplanten Einsatz toxikologisch-dermatologisch unbedenklich sind.

Diesen Forderungen genügt das 5-Brom-5-nitro-derivat des 1,3-Dioxans (Bronidox®) nachfolgender chemischer Struktur:



* Anschriften der Verfasser: Dr. M. Potokar, Dr. W. Greb, Dr. P. Lorenz und Prof. Dr. Chr. Gloxhuber, Henkel & Cie GmbH, Postfach 1100, 4000 Düsseldorf; Prof. Dr. H. Ippen, Hautklinik der Universität Göttingen, Von-Siebold-Straße 3, 3400 Göttingen, Prof. Dr. H. I. Maibach, University of California, San Francisco Medical Center, San Francisco, Calif. 94 122 USA; Prof. Dr. K. H. Schulz, Hautklinik der Universität Hamburg, Martinistraße 52, 2000 Hamburg 20.

¹ H. Bellinger, J. Soc. Cosmet. Chemists 18, 727 [1967].