

Dieser Versuch bestätigt unsere frühere Annahme, daß die Verluste an ungesättigten Estern nur durch den Polyester der stationären Phase verursacht werden.

Obwohl sich Methyloleat allein unter dem Einfluß erhöhter Temperatur mit EGS umestert, ergaben sich keinerlei Anzeichen für eine analoge Reaktion mit Methylestern gesättigter Fettsäuren. Sofern eine solche Umsetzung überhaupt erfolgt, kann sie nur in so gerin-

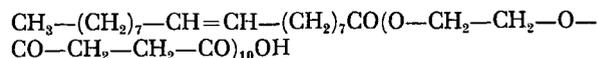
sucht. Weder direkt noch nach längerem Erhitzen bis zum Sieden des Lösungsmittels war eine Signal-Verschiebung festzustellen. Daher muß die Frage nach der Ursache für das besondere Verhalten der Methylester ungesättigter Fettsäuren noch offen bleiben.

Aus den durchgeführten Versuchen läßt sich ableiten: Während der gas-chromatographischen Analyse kommt es zunächst zu einer Adsorption von Ölsäure-methyl-

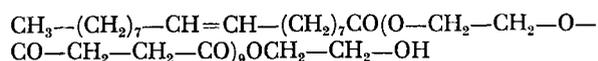
ester an den geschmolzenen Polyester, der stationären Phase. Die adsorbierte Menge nimmt bei den ersten Analysen ab und ist danach für die Dauer ununterbrochenen Betriebs prozentual gleich. Daraus muß auf die Einstellung eines (primären) Gleichgewichtes geschlossen werden. Die Versuche bei unterschiedlichen Arbeitsbedingungen lassen die Annahme zu, daß die vom jeweiligen Partialdruck des Oleats abhängige Verweil-

zeit in der Säulenfüllung einen Einfluß auf die Gleichgewichtslage ausübt.

Infolge der Kontaktzeit — begünstigt durch die relativ hohe Arbeitstemperatur (150° bis 210° C) — stellt sich (sekundär) ein Umesterungs-Gleichgewicht ein. Der größte Teil des retenierten Methyloleats wird unter Freisetzung von Methanol in das Polyesteremolekül der stationären Phase eingestert. Die spektrographische und chemische Analyse des Umesterungs-Produktes ergab ein Molgewicht von ungefähr 1700 entsprechend einem Mol Ölsäure und 10 Grundeinheiten (—O—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—O—CO—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CO—) des Polyesters Polyäthylenglykolsuccinat (EGS). Für den Aufbau des Reaktionsproduktes lassen sich daraus die folgenden Formeln ableiten:



oder



Schließlich folgt als dritte Stufe die Einwirkung des im Trägergas enthaltenen Sauerstoffes auf den autoxydablen Ölsäure-Teil des Einesterungs-Produktes.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Gewährung einer Sachbeihilfe.

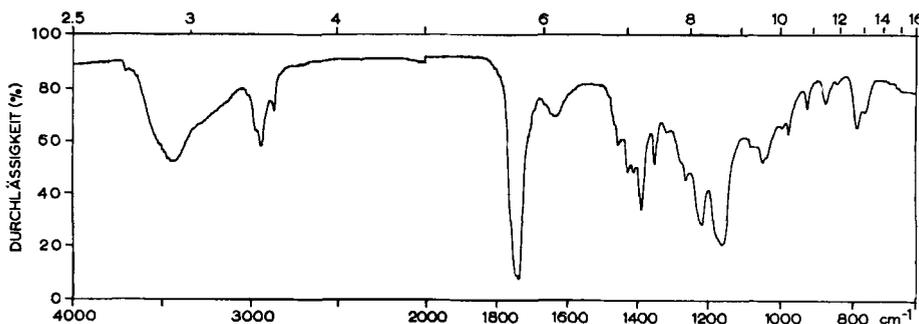


Abb. 15. IR-Spektrum des Einesterungs-Produktes

gem Ausmaß eintreten, daß sie weder bei der quantitativen GLC-Analyse noch nach Verseifung des Reaktionsproduktes nachgewiesen werden konnte.

Als Voraussetzung für den Eintritt der Reaktion des Methyloleats mit dem EGS ist eine primäre Wechselwirkung auf Grund des  $\pi$ -Orbitals der Äthylenbindung

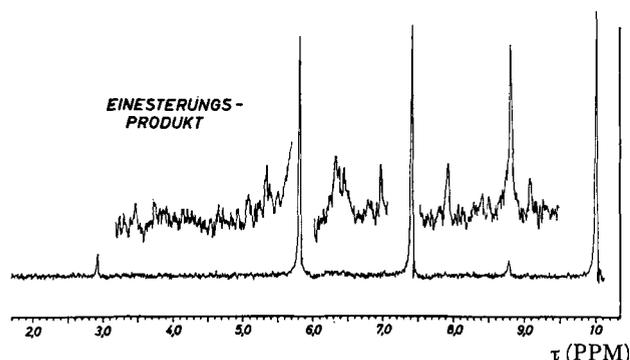


Abb. 16. NMR-Spektrum des Einesterungs-Produktes

zu vermuten. Eine derartige Beeinflussung sollte sich in einer Resonanz-Verschiebung der Signale für die Doppelbindungs-Protonen im NMR-Spektrum äußern. Gemische aus Ölsäure-methylester und Polyäthylenglykolsuccinat wurden in Deuteriochloroform-Lösung unter-

## Zur Darstellung langkettiger 2-Hydroxy-n-alkylmercaptane-(1) und Bis-(2-hydroxy-n-alkyl-1)-sulfide

Von Dr. W. Umbach, Dr. R. Mehren und Dr. W. Stein

Aus den Laboratorien der Henkel & Cie GmbH, Düsseldorf

In einer früheren Veröffentlichung<sup>1</sup> berichteten wir über die basisch katalysierte Addition von Schwefelwasserstoff an langkettige Epoxide zur Gewinnung von Hydroxyalkylmercaptanen und/oder Bis-(hydroxyalkyl)-

sulfiden. Im Rahmen mikrobiologischer Untersuchungen wurden diese Substanzen von H. G. Nösler<sup>2</sup> hinsichtlich ihrer Enthemmungswirkung gegenüber zinnorganischen Verbindungen getestet. Dabei zeigte sich, daß insbeson-

<sup>1</sup> W. Umbach, R. Mehren u. W. Stein, Fette · Seifen · Anstrichmittel 71, 199 [1969].

<sup>2</sup> H. G. Nösler, Gesundheitswesen und Desinfektion, in Vorbereitung.

dere mit 2-Hydroxyalkylmercaptanen-(1) der allgemeinen Formel



eine gute Inaktivierung von Zinnverbindungen zu erreichen ist. Um für die Synthese dieser langkettigen Hydroxyalkylmercaptane und Bis-(hydroxyalkyl)-sulfide eine genaue Arbeitsvorschrift zu geben, ergänzen wir unsere bereits publizierten Versuchsergebnisse durch Mitteilung einiger Beispiele.

#### 1-Mercapto-2-hydroxy-n-dodecan

Eine aus 80 ml Methanol und 3.1 g (6.7 Gew.-% bezogen auf n-Dodecenoxid-1,2) Benzyltrimethylammoniumhydroxid bereitete Lösung wurde bei 25° C mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Innerhalb von 45 Minuten wurden unter Rühren 46.1 g (0.25 Mol) n-Dodecenoxid-1,2 zugepfropft, während gleichzeitig Schwefelwasserstoff in der Menge, wie ihn das Reaktionsgemisch gerade aufnahm, eingeleitet wurde. Die Kontrolle der Schwefelwasserstoffzugabe erfolgte über einen nachgeschalteten Blasenähler, und durch Kühlen wurde die Temperatur bei 25° C gehalten. Nach beendeter Zugabe des Epoxids nahm das Reaktionsmedium noch 1 Stunde lang Schwefelwasserstoff auf.

Zur Aufarbeitung wurde der noch im Reaktionssystem vorhandene Schwefelwasserstoff mit Stickstoff ausgetrieben. Sodann wurde das Reaktionsgemisch in Äther aufgenommen und mit verdünnter Mineralsäure neutralisiert. Nach Trocknung über Natriumsulfat wurde die Ätherphase destillativ aufgearbeitet, wobei eine bei 114° C/0.03 mm Hg siedende Fraktion mit dem Brechungsindex  $n_D^{25}$  1.4716 erhalten wurde. Die Ausbeute betrug 90% d. Th., bezogen auf eingesetztes n-Dodecenoxid-1,2.

$C_{12}H_{26}OS$  Ber. C 65.99% H 12.00% O 7.33% S 14.68%  
Gef. C 65.95% H 12.25% O 7.65% S 14.55%

Mol.-Gew. Ber. 218.4

Gef. 219.5 (osm. in Aceton)

OHZ (—OH u. —SH) Ber. 513.6 Gef. 506.0

NMR ( $CCl_4$ )  $CH_2-SH$   $\delta = 2.5$  ppm  
 $CH-OH$   $\delta = 3.6$  ppm

#### 1-Mercapto-2-hydroxy-n-octadecan

Eine Lösung von 0.46 g (0.7 Gew.-% bezogen auf n-Octadecenoxid-1,2) Diäthylamin in 85 ml Methanol wurde bei

45° C mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Aus einem beheizten Tropftrichter wurden unter Rühren innerhalb 1 Stunde 67.1 g (0.25 Mol) n-Octadecenoxid-1,2 zugefügt. Während der Zugabe des Epoxids wurde Schwefelwasserstoff in der Menge, wie ihn das Reaktionsmedium gerade aufnahm, eingeleitet. Nach erfolgter Epoxidzugabe nahm das Reaktionsgemisch noch während 2 Stunden Schwefelwasserstoff auf, wobei eine Temperatur von 45° C aufrechterhalten wurde. Nach Aufarbeitung des Reaktionsgemisches gemäß obiger Vorschrift wurde eine farblose, kristalline Substanz (Schmp. 52° bis 57° C) in einer Ausbeute von 69% d. Th. erhalten. Das Produkt hatte nach zweimaligem Umkristallisieren aus Benzin (Sdp. 60° bis 95° C) einen Schmelzpunkt von 56° bis 58° C.

$C_{18}H_{38}OS$  Ber. C 71.45% H 12.66% S 10.60%  
Gef. C 71.46% H 13.00% S 10.35%

Mol.-Gew. Ber. 302.6

Gef. 295.9 (osm. in Aceton)

OHZ (—OH u. —SH) Ber. 370.9 Gef. 360.8

#### Bis-(2-hydroxy-n-dodecyl-1)-sulfid

55.3 g (0.3 Mol) n-Dodecenoxid-1,2 wurden mit 3.7 g Natriumäthylat (6.7 Gew.-% bezogen auf Epoxid) versetzt und auf eine Temperatur von 52° C gebracht. Unter Rühren wurde Schwefelwasserstoff so langsam eingeleitet, daß die angebotene Gasmenge vom Reaktionsgemisch vollständig aufgenommen wurde. Die Kontrolle erfolgte über einen nachgeschalteten Blasenähler. Nach 3 Stunden nahm das Reaktionsgemisch keinen Schwefelwasserstoff mehr auf. Das Reaktionsprodukt wurde in Eiswasser, das die zur Neutralisation des Katalysators erforderliche Mineralsäuremenge enthielt, unter kräftigem Rühren eingetragen. Das kristalline, farblose Rohprodukt wurde filtriert und getrocknet. Die Ausbeute war quantitativ. Schmp. 82° bis 83° C nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Äthanol.

$C_{24}H_{50}O_2S$  Ber. C 71.58% H 12.51% S 7.96%  
Gef. C 71.56% H 12.70% S 7.90%

Mol.-Gew. Ber. 402.7

Gef. 395.0 (osm. in Benzol)

OHZ Ber. 278.6

Gef. 279.4

NMR ( $CCl_4$ )  $CH-O-Ac$   $\delta = 4.9$  ppm

## Einfluß der Glycerid-Verteilung auf die rheologischen Eigenschaften von Fetten

Von Prof. Dr. A. Rutkowski und Dr. Z. Elsner

Aus dem Institut für Allgemeine Chemie, Warschau

Die Untersuchungen von Suppositorienmassen ergaben, daß die Glycerid-Verteilung einen starken Einfluß auf die rheologischen Eigenschaften von Fetten ausübt. Die Autoren nehmen an, daß eine Beziehung zwischen dem Newton'schen Viskositätsverhalten und der statistischen Verteilung der Glyceride besteht.

#### Effect of Glyceride Distribution on the Rheological Properties of Fats

Investigations on suppository bases showed that the glyceride distribution influences the rheological properties of fats strongly. The authors presume that the viscosity behaviour is related to the random distribution of glycerides.

#### Influence de la répartition glycéridique sur les propriétés rhéologiques des corps gras

Les études sur des masses de suppositoires ont montré que la répartition glycéridique exerçait une grande influence sur les propriétés rhéologiques des corps gras. Les auteurs admettent que le comportement de viscosité Newtonien est lié à la répartition statistique des glycérides.

Влияние распределения глицеридов на реологические свойства жиров.

Исследования суппозиториевых материалов показали, что распределение глицеридов сильно влияет на реологические свойства жиров. Авторы предполагают, что ньютоновское поведение вязкости связано со статистическим распределением глицеридов.