

Epoxy- und Episulfido-Verbindungen auf dem Fettgebiet III: Die Reaktion von 10,11-Epoxy-undecansäure-methylester und Styroloxid mit Mercaptanen*

Von Prof. Dr. Dr. h. c. H. P. Kaufmann und Dr. R. Schickel

Aus dem Institut für industrielle Fettforschung, Münster (Westf.)

Mit Hilfe des stark basischen Ionenaustauschers Amberlite IRA 400 in der OH-Form lassen sich Epoxyd-Reaktionen mit Mercaptanen katalysieren. Der Vorteil dieser Methode besteht darin, daß die Reaktion bei ca. 60°C durchgeführt werden kann. Die Umsetzung von Styroloxid mit Thioglykolsäure-äthylester führte unter Äthanol-Abspaltung zur Bildung von 2-Phenyl-thioxanon-(6). Durch Synthese bzw. Abbau wird der sterische Verlauf der Reaktion von Mercaptanen mit 10,11-Epoxy-undecansäure-methylester und Styroloxid aufgeklärt.

Epoxy- and Epithio-Compounds in the Field of Fats III

With the help of the strong basic ionexchanger Amberlite IRA 400 in the OH-form the epoxyd-reactions with mercaptans can be catalyzed. The advantage of this method is based upon the fact that the reaction can be carried out at about 60°C. The reaction of styrene oxide with thioglycolic acid ethylester led to the formation of 2-phenyl-thioxanone-(6). Through synthesis respectively analysis the steric pattern of the reaction of mercaptans with the methylester of 10,11-epoxy-undecanoic acid and styrene oxide is explained.

Neben den bisher bekannten Epoxyharzen gewinnen schwefelmodifizierte Harze infolge ihrer verbesserten Elastizität an Bedeutung. Sie werden im allgemeinen durch Umsetzung von Di- oder Poly-epoxy-Verbindungen mit Schwefelwasserstoff, mehrwertigen Thiophenolen und Mercaptanen hergestellt. Höhermolekulare Polysulfide stehen hierbei im Vordergrund. So wurden Kondensationsprodukte von Epichlorhydrin mit H₂S¹ oder 1,4-Butandithiol² gewonnen. In Frage kommen weiterhin aliphatische Dithiole mit 2 bis 16 C-Atomen, heterocyclische Polythiole und Thiocole³. Letztere erhält man durch Kondensation von Bis-2-chloräthyl-formaldehydacetale mit Natriumpolysulfiden. Als Epoxyd-Komponenten dienen Bisphenol-Abkömmlinge, Diglycidäther oder -thioäther und polymere Allylglycidäther. Durch Kondensation von Epoxyharz-Vorprodukten mit Thiocolen wurden Produkte erhalten, deren Eigenschaften die der Epikote übertreffen sollen⁴. Polysulfid-Epoxyd-Additionsverbindungen dürften wegen ihrer hervorragenden Eigenschaften gute Zukunftsaussichten haben. Es schien deshalb von Interesse, den Reaktionsverlauf von Fettsäure-epoxyden mit Mercaptanen näher zu studieren.

* Studien auf dem Fettgebiet, 308. Mitteilung; Mitteilung II: Fette · Seifen · Anstrichmittel 65, 625 [1963].

¹ FP. 1 011 020.

² A. Carpenter u. F. Ruder, BP. 678 576.

³ Thiocol Chemical Corp., Modern Plastics 1953, 232; 1954, 184; K. R. Cranker u. A. J. Breslau, Ind. Engng. Chem. 1956, 98; Union Carbide & Carbon Corp., Ital. P. 502 860; ref. C. 1960, 12 180; W. H. Stevens, J. Oil Colour Chemists' Assoc. 42, 663 [1959].

⁴ FP. 1 103 591.

Composés epoxy et episulfo dans le domaine des lipides III

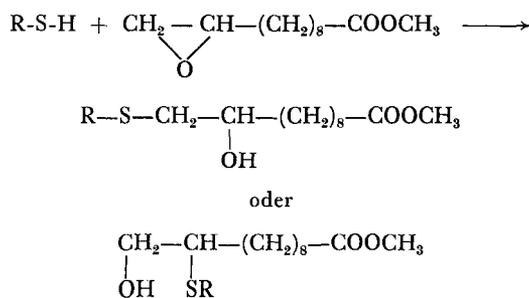
L'amberlite IRA 400 sous forme-OH permet de catalyser les réactions epoxy avec des mercaptans. L'avantage de cette méthode réside dans le fait que la réaction peut être effectuée à environ 60°C. Le traitement de l'oxyde de styrène avec du thioglycolate d'éthyle conduit à la formation de la 2-phényl-thioxanone-(6). Par synthèse ou décomposition, on éclaircit le cours stérique de la réaction des mercaptans avec le 10,11-epoxy-undecanoate de méthyle et l'oxyde de styrène.

Эпокси- и эписульфидо-соединения в области жиров III.

С помощью сильно щелочного ионообменника амберлит НРА 400 в ОН-форме можно катализировать эпоксидные реакции с меркаптанами. Преимущество этого метода состоит в том, что реакцию можно проводить вблизи 60°C. Реакция окиси стирола с этиловым эфиром тиогликолевой кислоты при отщеплении этанола приводила к образованию 2-фенил-6-тиоксанона. Синтезом и расщеплением показывается стерический характер реакции тиофенола с 10,11-метилловым эфиром 10 11-эпоксиундекановой кислоты и окисью стирола.

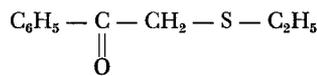
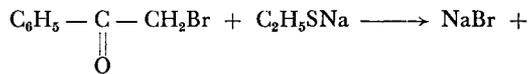
Synthese von 10-Hydroxy-11-mercapto-undecansäure-Derivaten

Es ist bekannt, daß Epoxyde bei der Autoxydation von Fetten entstehen. Beim Genuß solcher Produkte ist die Möglichkeit der Reaktion mit biologisch wichtigen Eiweißkomponenten (Cystein) gegeben, die zu Schädigungen führen kann. Die nachstehenden Versuche zeigten, daß Mercaptane schon bei niedriger Temperatur schnell mit Epoxyden reagieren können. Der zu Ringöffnungs-Reaktionen verwendete 10,11-Epoxy-undecansäure-methylester wurde durch Epoxydierung von Undecylensäure-methylester mit Peressigsäure dargestellt. Die Reaktion mit Mercaptanen kann in Abhängigkeit von der Richtung der Ringöffnung unter Bildung von 10-Hydroxy-11-mercapto-undecansäure-Derivaten oder 10-Mercapto-11-hydroxy-undecansäure-Derivaten ablaufen:

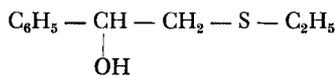


Daß bei der Reaktion von 10,11-Epoxy-undecansäure-methylester mit Mercaptanen unter den angewendeten Bedingungen die 10-Hydroxy-11-mercapto-undecansäure-methylester entstehen, soll an dem Beispiel der Umsetzung mit Thiophenol noch gezeigt werden.

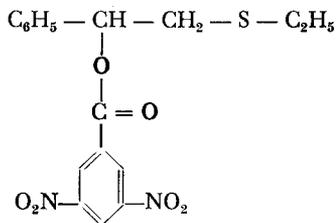
Um zu prüfen, ob die Reaktion gemäß I verläuft, wurde der (β -Phenyl- β -hydroxyäthyl)-äthyl-thioäther auf anderem Wege synthetisiert, und zwar wie folgt:



↓ Al-Isopropylat
Isopropanol



↓ 3,5-Dinitro-benzoylchlorid

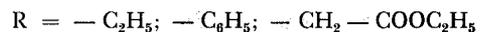
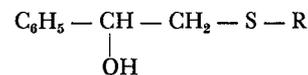


Phenacylbromid wurde mit Natriumäthylmercaptid zum Phenacyl-äthyl-thioäther⁶ umgesetzt. Die Reduktion nach *Meerwein-Ponndorf* mit frisch destilliertem Aluminiumisopropylat lieferte den (β -Phenyl- β -hydroxyäthyl)-äthyl-thioäther. Durch Veresterung mit 3,5-Dinitro-benzoylchlorid ließ sich der 3,5-Dinitro-benzylester in kristalliner Form gewinnen. Die Siedepunkte

und IR-Spektren der auf zwei verschiedenen Wegen erhaltenen Thioäther stimmten überein. Weiterhin zeigten die Mischschmelzpunkte ihrer 3,5-Dinitro-benzylester keine Depression.

Aus den in den Abb. 1 und 2 gezeigten Ausschnitten der IR-Spektren des Phenacyl-äthyl-thioäthers und des (β -Phenyl- β -hydroxyäthyl)-äthyl-thioäthers ist ersichtlich, daß die Carbonylbande des ersteren bei 6 μ nach der Reduktion verschwindet und als OH-Bande bei 2.92 μ auftritt.

Abb. 3 gibt das IR-Spektrum des Thioäthers wieder, der durch Umsetzung von Styroloxyd mit Äthylmercaptan gewonnen wurde, Abb. 4 das IR-Spektrum des durch Reduktion aus dem Phenacyl-äthyl-thioäther dargestellten (β -Phenyl- β -hydroxyäthyl)-äthyl-thioäthers. Beide Spektren stimmen vollkommen überein. Infolge verschiedener Schichtdicke sind die Intensitäten der einzelnen Absorptionsbanden etwas verschieden. Aus diesen Befunden kann geschlossen werden, daß die Reaktion von Styroloxyd mit Äthylmercaptan, Thiophenol und Thioglykolsäure-äthylester unter Verwendung von Amberlite IRA 400 die nachstehenden (β -Phenyl- β -hydroxyäthyl)-thioäther ergibt:



2-Phenyl-thioxanon-(6)

Die Hochvakuum-Destillation des (β -Phenyl- β -hydroxyäthyl)-carbäthoxymethyl-thioäthers lieferte ein hochviskoses Öl, das nach dem Abkühlen in Form wei-

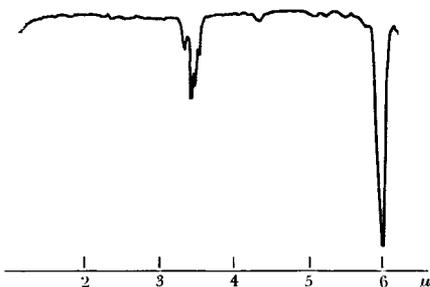


Abb. 1. IR-Spektrum von Phenacyl-äthyl-thioäther

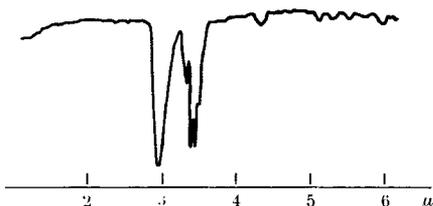


Abb. 2. IR-Spektrum von (β -Phenyl- β -hydroxyäthyl)-äthyl-thioäther

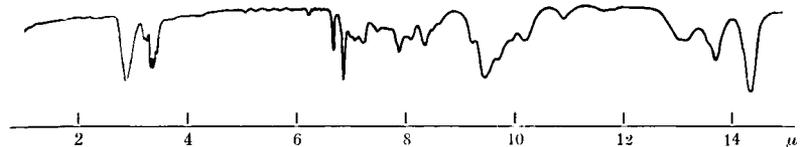


Abb. 3. IR-Spektrum von (β -Phenyl- β -hydroxyäthyl)-äthyl-thioäther (Addition)

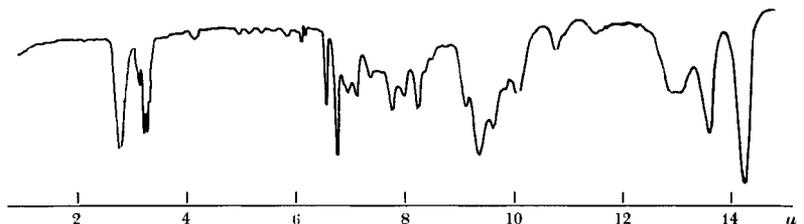


Abb. 4. IR-Spektrum von (β -Phenyl- β -hydroxyäthyl)-äthyl-thioäther (Reduktion)

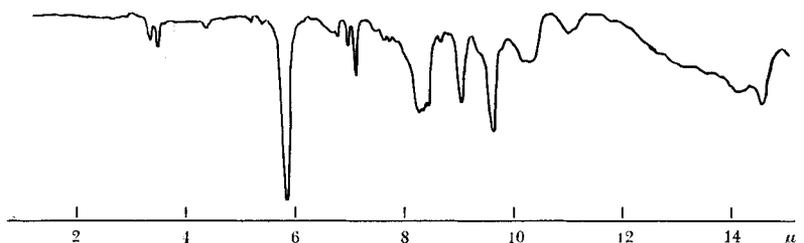
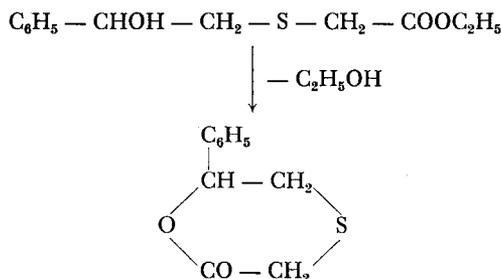


Abb. 5. IR-Spektrum von 2-Phenyl-thioxanon-(6)

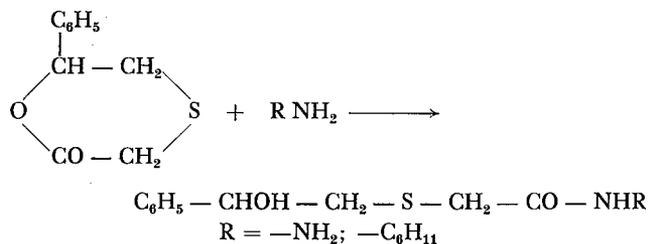
⁶ V. Prelog, V. Hahn, H. Brauchli u. H. C. Beyerman, *Helv. chim. Acta* 27, 1209 [1944].

ßer Blättchen erstarrt. Durch Kristallisation aus Äthanol wurde die Substanz in reiner Form mit einem Schmelzpunkt von 118.5° C erhalten. Die Verseifungszahl (VZ = 288) zeigte aber eine wesentliche Abweichung von dem zu erwartenden Wert (234). Legt man die gefundene Verseifungszahl zur Ermittlung des Molekulargewichtes zugrunde, so ergibt sich ein Molekulargewicht von 195, berechnet 240.

Es wurde deshalb angenommen, daß bei der Hochvakuum-Destillation unter Äthanol-Abspaltung ein Ringschluß zum 2-Phenyl-thioxanon-(6) stattfand, dessen Verseifungszahl mit der gefundenen übereinstimmt.



Die Elementaranalyse bestätigte diese Annahme. Zum weiteren Beweis für die Konstitution des Thioxanons diente die Ringöffnung mit Hydrazinhydrat und Cyclohexylamin, die zur Darstellung gut kristallisierender Derivate führte:



Das S-(β-Phenyl-β-hydroxyäthyl)-thioglykolsäure-hydrazid und das S-(β-Phenyl-β-hydroxyäthyl)-thioglykolsäure-N-cyclohexylamid stellen einen Verbindungstyp dar, der eine Thioäther- und eine substituierte Amidgruppe besitzt.

Das IR-Spektrum von 2-Phenyl-thioxanon-(6) zeigt bei 5.67 μ die für die Lacton-Carbonyl-Gruppe charakteristische Absorption. Die bei 8.13 μ, 8.2 μ, 8.3 μ und 8.9 μ auftretenden Absorptionsmaxima sind ebenfalls auf die Lacton-Gruppe zurückzuführen.

Beschreibung der Versuche

10-Hydroxy-11-äthylmercapto-undecansäure-methylester

10.7 g (0.05 Mol) 10,11-Epoxy-undecansäure-methylester (durch Epoxydierung von Undecylensäure-methylester mit 20%iger Peressigsäure gewonnen) werden in einem mit Rückfluschkühler, KPG-Rührer und Tropftrichter versehenen Dreihalskolben mit 5 g Amberlite IRA 400 vermischt. Unter Einleiten von Stickstoff läßt man langsam 9.3 g (0.15 Mol) Äthylmercaptan zutropfen und erhitzt anschließend das Reaktionsgemisch 16 Std. zum Sieden. Nach dem Erkalten wird mit Äther aufgenommen, der Ionenaustauscher abfiltriert und nach Abdestillieren des Äthers im Hochvakuum fraktioniert. Man erhält ein Öl, das nach Abkühlen erstarrt. Sdp. 145° bis 147° C/0.05 Torr. Die Kristallisation aus wäßrigem Methanol

bei -20° C ergab einen Schmp. von 24° C; Ausbeute 10.2 g (73.8 % d. Th.).

$\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_3\text{S}$ (276.42)			
ber.	C 60.80	H 10.21	S 11.60
gef.	C 61.12	H 10.09	S 11.42

Mol.-Gew. nach Beckmann in Benzol: ber. 276.4
gef. 282

10-Hydroxy-11-äthylmercapto-undecansäure

2.76 g (0.01 Mol) 10-Hydroxy-11-äthylmercapto-undecansäure-methylester werden mit 10%iger methanolischer Kalilauge über Nacht stehengelassen und anschließend 30 Min. zum Sieden erhitzt. Nach Abdestillieren des Alkohols im Vakuum säuert man mit verd. Schwefelsäure an, nimmt mit Äther auf und wäscht die Schwefelsäure aus. Der Äther wird abdestilliert und die Säure aus Methanol-Wasser umkristallisiert. Schmp. 45° bis 46.5° C; Ausbeute 2.2 g (84.0 % d. Th.).

$\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}_3\text{S}$ (262.40)			
ber.	C 59.60	H 10.00	S 12.22
gef.	C 60.03	H 10.08	S 12.40

10-Hydroxy-11-phenylmercapto-undecansäure-methylester

Zu einer Mischung von 21.4 g (0.1 Mol) 10,11-Epoxy-undecansäure-methylester und 5 g Amberlite IRA 400 (trocken) in der OH-Form werden unter Rühren und Durchleiten von Stickstoff bei 65° C 12.1 g (0.11 Mol) Thiophenol zutropft. Die Reaktionszeit beträgt 7 Std. Das Reaktionsprodukt erstarrt zu einem weißen Kristallinat, das mit wenig Methanol aufgenommen und nach Abfiltrieren des Ionenaustauschers bei -30° C nochmals umkristallisiert wird. Man erhält weiße, geruchlose Kristallnadeln. Schmp. 42° C; Ausbeute 29.0 g (89.5 % d. Th.).

$\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}_3\text{S}$ (324.46)			
ber.	C 66.70	H 8.70	S 9.88
gef.	C 66.81	H 8.60	S 9.73

10-Hydroxy-11-phenylmercapto-undecansäure

6.4 g (0.02 Mol) 11-Phenylmercapto-10-hydroxy-undecansäure-methylester werden mit 10%iger methanolischer Kalilauge verseift und in der vorher angegebenen Weise aufgearbeitet. Nach Umkristallisation aus wäßrigem Methanol erhält man farblose Kristallblättchen. Schmp. 82.5° C; Ausbeute 5.1 g (82.3 % d. Th.).

$\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}_3\text{S}$ (310.44)			
ber.	C 65.85	H 8.47	S 10.33
gef.	C 65.66	H 8.34	S 10.06

10-Hydroxy-11-carbäthoxymethylmercapto-undecansäure-methylester

21.4 g (0.1 Mol) 10,11-Epoxy-undecansäure-methylester werden mit 18.0 g (0.15 Mol) Thioglykolsäure-äthylester und 5 g Amberlite IRA 400 16 Std. bei 65° C umgesetzt. Nach Abfiltrieren des Ionenaustauschers und Hochvakuum-Destillation erhält man ein schwach gelbliches hochviskoses Öl. Sdp. 203° bis 205° C/0.05 Torr; Ausbeute 17.2 g (51.5 % d. Th.).

$\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_5\text{S}$ (334.46)			
ber.	C 57.50	H 9.04	S 9.58
gef.	C 57.12	H 8.68	S 9.42

Mol.-Gew. nach Beckmann in Benzol: ber. 334.46
gef. 336

10-Hydroxy-11-carboxymethylmercapto-undecansäure

Durch Verseifung von 3.3 g (0.01 Mol) 10-Hydroxy-11-carbäthoxymethylmercapto-undecansäure-methylester mit 10%iger methanolischer Kalilauge gewinnt man nach der

Aufarbeitung die entsprechende Carbonsäure, die aus Petroläther-Äthylacetat umkristallisiert wird. Schmp. 82° bis 83.5° C; Ausbeute 2.3 g (79.0 % d. Th.).

$C_{13}H_{24}O_5S$ (292.38)

ber.	C 53.40	H 8.28	S 10.96
gef.	C 53.16	H 8.17	S 10.97

10-Hydroxy-undecansäure-methylester aus 10-Hydroxy-11-phenylmercapto-undecansäure-methylester

9.7 g (0.03 Mol) 10-Hydroxy-11-phenylmercapto-undecansäure-methylester werden in einem mit Rückflußkühler, KPG-Rührer und Claisenaufsatz versehenen 500-ml-Kolben in 200 ml Methanol gelöst. Man fügt eine Suspension von 25 g Raney-Nickel in Methanol zu und erhitzt unter Durchleiten von Wasserstoff 6 Std. zum Sieden. Das Reaktionsgemisch wird anschließend abdekantiert und das Raney-Nickel dreimal mit 50 ml absol. Methanol extrahiert. Es muß mit Methanol bedeckt bleiben, da bei Trocknung Selbstentzündung eintritt. Man klärt die Methanol-Lösung mit A-Kohle und destilliert den Alkohol im Vakuum ab. Als Rückstand verbleibt ein farbloses Öl, das nach Abkühlen zu großen Kristallen erstarrt. Schmp. 21° C (Lit. 5 21.5° C); Ausbeute 6.0 g (92.5 % d. Th.).

$C_{12}H_{24}O_3$ (216.30)

VZ ber.	259	gef.	256
S-Probe negativ			

*10-Hydroxy-undecansäure*⁵

4.32 g (0.02 Mol) 10-Hydroxy-undecansäure-methylester wurden mit 10%iger methanolischer Kalilauge 1 Std. auf dem Wasserbad erhitzt. Nach Abdampfen des Methanols im Vakuum nimmt man mit Wasser auf und säuert mit verd. Schwefelsäure an, worauf sich die Säure als Öl auf der wäßrigen Schicht abscheidet. Das erstarrte Rohprodukt wird aus Äthylacetat und Äthylacetat-Petroläther umkristallisiert. Schmp. 49.5° C (Lit. 49.5° C); Ausbeute 3.3 g (81.8 % d. Th.).

$C_{11}H_{22}O_3$ (202.28)

ber.	C 65.40	H 10.96
gef.	C 64.84	H 10.89

*10-Oxo-undecansäure*⁵

Zu einer Lösung von 2.0 g (0.01 Mol) 10-Hydroxy-undecansäure in 20 ml wasserfreiem Eisessig läßt man bei Raumtemperatur unter Feuchtigkeitsschutz langsam 1 g CrO_3 in 30 ml Eisessig tropfen. Hierbei tritt eine geringe Erwärmung auf. Nach 2 Std. wird durch Äthanol-Zugabe überschüssiges CrO_3 reduziert und die Reaktionslösung im Vakuum zur Trockne eingedampft. Man nimmt die Ketosäure in Äther auf, wäscht die organische Phase neutral und dampft das Lösungsmittel nach Trocknen mit Na_2SO_4 ab. Umkristallisation aus Essigester-Petroläther. Schmp. 58° bis 59.5° C (Lit. 58.5° bis 59.5° C); Ausbeute 1.9 g (95.0 % d. Th.).

$C_{11}H_{20}O_3$ (200.27)

ber.	C 66.05	H 10.08
gef.	C 66.03	H 10.09

(β-Phenyl-β-hydroxyäthyl)-äthyl-thioäther

1. Aus Styroloxyd und Äthylmercaptan

45.0 g (0.37 Mol) Styroloxyd werden mit 23.0 g (0.37 Mol) Äthylmercaptan nach Zusatz von 4.0 g getrocknetem Amberlite IRA 400 in der OH-Form in einem Dreihalskolben mit KPG-Rührer und Rückflußkühler unter gutem Rühren 16 Std. bei 65° C umgesetzt. Das Reaktionsprodukt wird in Äther aufgenommen, der Ionenaustauscher abfiltriert und die ätherische Schicht zur Entfernung des Mercaptans mit verd. Natronlauge im Scheidetrichter gut durchgeschüttelt. Nach Neutralwaschen

trocknet man die organische Phase mit Na_2SO_4 , destilliert den Äther auf dem Wasserbad ab und fraktioniert den Rückstand im Vakuum. Sdp. 155° C/13 Torr; Ausbeute 58.5 g (86.8 % d. Th.).

$C_{10}H_{14}OS$ (182.27)

ber.	C 65.90	H 7.75	S 17.57
gef.	C 65.69	H 8.03	S 17.42

Mol-Gew. nach Beckmann in Benzol: ber. 182.3
gef. 184.5

1-(3,5-Dinitro-benzoesäure)-1-phenyl-2-äthylmercapto-äthylester

1.8 g (0.01 Mol) (β-Phenyl-β-hydroxyäthyl)-äthyl-thioäther werden mit 2.3 g (0.01 Mol) 3,5-Dinitro-benzoylchlorid in 30 ml Benzol und 10 ml Pyridin nach Einhorn durch 1/2stdg. Erhitzen auf dem Wasserbad acyliert. Nach Erkalten nimmt man mit Äther auf, wäscht mit verd. Salzsäure pyridinfrei und behandelt anschließend mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung. Die ätherische Lösung wird nach Neutralwaschen mit Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel auf dem Wasserbad abdestilliert. Der Destillationsrückstand erstarrt nach dem Abkühlen. Zweimaliges Umkristallisieren aus Methanol ergibt einen Schmp. von 98° C; Ausbeute 3.15 g (83.7 % d. Th.).

$C_{17}H_{16}O_6N_2S$ (376.40)

ber.	C 54.20	H 4.28	N 7.43	S 8.52
gef.	C 54.30	H 4.59	N 7.20	S 8.85

2. Durch Reduktion von Phenacyl-äthyl-thioäther nach Meerwein-Ponndorf

*Phenacyl-äthyl-thioäther*⁶

Zu einer Lösung von 4.6 g Natrium (0.02 Mol) in 80 ml absol. Methanol und 14.9 g (0.24 Mol) Äthylmercaptan werden 47.8 g (0.24 Mol) ω-Brom-acetophenon in 120 ml absol. Methanol zugetropft. Man erhitzt das Reaktionsgemisch 4 Std. unter Rückfluß. Nach dem Abkühlen wird ausgeschiedenes NaBr abfiltriert und der Alkohol im Vakuum abdestilliert. Als Rückstand verbleibt ein Öl, das mit Wasser und Äther aufgenommen wird. Man wäscht den Ätherauszug mit verd. Natronlauge und anschließend mit Wasser neutral. Nach Trocknen mit Na_2SO_4 und Abdestillieren des Äthers wird im Hochvakuum fraktioniert. Sdp. 104° C/0.15 Torr; Ausbeute 28.6 g (79.3 % d. Th.).

$C_{10}H_{12}OS$ (180.3)

S ber.	17.80
gef.	17.73

Reduktion

12.0 g (0.066 Mol) Phenacyl-äthyl-thioäther werden in 100 ml absol. Isopropanol gelöst und 4.0 g (0.02 Mol) Aluminiumisopropylat zugefügt. Das Aluminiumisopropylat muß vor der Umsetzung durch Hochvakuum-Destillation gereinigt werden, um störende Nebenreaktionen zu verhindern. Man destilliert nun langsam entstehendes Aceton und Isopropanol mit Hilfe einer Widmer-Spirale und unter Durchleiten von Stickstoff über. Zur Vervollständigung der Reaktion werden weitere 100 ml absol. Isopropanol zugefügt und im Stickstoffstrom überdestilliert bis die Keto-Reaktion des Destillates mit 2,4-Dinitro-phenylhydrazin negativ ausfällt.

Nach Abdestillieren des Isopropanols nimmt man mit Äther auf, entfernt mit verd. Salzsäure das Aluminiumisopropylat, wäscht neutral und trocknet die ätherische Schicht mit Natriumsulfat. Der Äther wird alsdann abdestilliert und der Thioäther im Hochvakuum fraktioniert. Sdp. 100° bis 102° C/0.075 Torr; 153° C/13 Torr; Ausbeute 6.2 g (51 % d. Th.).

$C_{10}H_{14}OS$ (182.3)

S ber.	17.55
gef.	17.34

1-(3,5-Dinitro-benzoesäure)-1-phenyl-2-äthylmercapto-äthyl-ester

1.8 g (0.01 Mol) (β -Phenyl- β -hydroxyäthyl)-äthyl-thioäther werden mit 2.3 g (0.01 Mol) 3,5-Dinitro-benzoylchlorid nach der vorher beschriebenen Methode verestert. Schmp. 98° C; Ausbeute 3.3 g (87.6 % d. Th.).

$C_{17}H_{16}O_6N_2S$ (376.4)			
ber.	C 54.20	H 4.28	
gef.	C 54.14	H 4.02	

Der Mischschmelzpunkt der auf zwei verschiedenen Wegen dargestellten 3,5-Dinitro-benzylester zeigte keine Depression.

(β -Phenyl- β -hydroxyäthyl)-phenyl-thioäther

33.0 g (0.3 Mol) Thiophenol werden in der vorher beschriebenen Weise mit 36.0 g (0.3 Mol) Styroloxid unter Zusatz von 5 g Amberlite IRA 400 6 Std. bei 60° C umgesetzt. Nach Erkalten wird das Reaktionsgemisch mit Äther aufgenommen und wie üblich aufgearbeitet. Durch Fraktionierung im Hochvakuum erhält man ein hochviskoses farbloses Öl. Sdp. 154° bis 156° C/0.04 Torr; Ausbeute 52.2 g (75.7 % d. Th.).

$C_{14}H_{14}OS$ (230.31)			
ber.	C 73.00	H 6.14	S 13.92
gef.	C 72.63	H 6.02	S 13.61

2-Phenyl-thioxanon-(6)

24.0 g (0.2 Mol) Thioglykolsäure-äthylester werden mit 8.0 g Amberlite IRA 400 versetzt. Man tropft 24.0 g (0.2 Mol) Styroloxid zu und führt die Reaktion in Stickstoff-Atmosphäre 16 Std. bei 60° C durch. Zur Aufarbeitung wird mit Äther aufgenommen, der Ionenaustauscher abfiltriert und nach Ab-

dampfen des Lösungsmittels im Hochvakuum fraktioniert. Man erhält ein gelbliches Öl, das nach Abkühlung kristallisiert. Aus Äthanol weiße Nadeln vom Schmp. 118.5° C. Sdp. 164° bis 166° C/0.03 Torr; Ausbeute 20.5 g (52.8 % d. Th.).

$C_{10}H_{10}O_2S$ (194.25)			
ber.	C 61.82	H 5.18	S 16.51
gef.	C 62.17	H 5.12	S 16.25
	VZ	ber. 289	
		gef. 288	

S-(β -Phenyl- β -hydroxyäthyl)-thioglykolsäure-N-cyclohexylamid

Zu 1.2 g (0.006 Mol) 2-Phenyl-thioxanon-(6) werden 1.5 g (0.015 Mol) Cyclohexylamin getropft. Unter starker Erwärmung tritt sofort die Umsetzung ein. Man erhitzt noch 30 Min. auf dem Wasserbad und kristallisiert das Reaktionsgemisch aus 50%igem Äthanol um. Schmp. 101° C; Ausbeute 1.56 g (88.5 % d. Th.).

$C_{16}H_{20}O_2NS$ (293.48)			
ber.	C 65.60	H 7.91	N 4.78
gef.	C 65.86	H 7.88	N 4.84
		S 10.92	S 10.84

S-(β -Phenyl- β -hydroxyäthyl)-thioglykolsäure-hydrazid

Man erhitzt 1.94 g (0.01 Mol) 2-Phenyl-thioxanon-(6) mit 1.0 g (0.02 Mol) Hydrazinhydrat 30 Min. auf dem Wasserbad. Das nach dem Abkühlen erstarrte Rohprodukt wird aus Äthanol umkristallisiert. Schmp. 112° C; Ausbeute 1.7 g (75.0 % d. Th.).

$C_{10}H_{14}O_2N_2S$ (226.43)			
ber.	C 53.10	H 6.23	N 12.42
gef.	C 53.32	H 6.16	N 12.64
		S 14.14	S 14.06

Diels-Alder-Reaktionen auf dem Fettgebiet VIII

Die Reaktion von Polyenfettsäuren und trocknenden Ölen mit Acetylen; eine neue Synthese der Terephthalsäure*

Von Prof. Dr. Dr. h. c. H. P. Kaufmann und Dr. F. J. Büscher

Aus dem Institut für industrielle Fettforschung, Münster (Westf.)

Durch Diels-Alder-Addition von Acetylen an Konjungenfettsäuren entstehen Cyclohexen-Derivate, die nach oxydativem Abbau Terephthalsäure liefern. Aus Muconsäure-dimethylester und Acetylen entsteht direkt Terephthalsäure-dimethylester.

Réactions Diels-Alder dans le domaine des lipides VIII: La réaction des acides gras conjugués et des huiles siccatives avec acétylène; une nouvelle synthèse d'acide terephthalique

Par addition Diels-Alder d'acétylène avec d'acides gras conjugués se forment des dérivés du cyclohexène, qui donnent par dégradation oxydante d'acide terephthalique. L'ester diméthylque de l'acide terephthalique se forme directement par réaction entre l'ester diméthylque de l'acide muconique et l'acétylène.

In einer früheren Mitteilung¹ haben wir über die Umsetzung von Äthylen und dessen niederen Homologen mit Polyenfettsäuren und trocknenden Ölen berichtet. In Fortsetzung dieser Arbeiten beschäftigen wir uns mit

* Studien auf dem Fettgebiet, 309. Mitteilung. Vorgetragen anlässlich der DGF-Tagung in Düsseldorf am 29. Oktober 1962.

Diels-Alder-Reactions in the Field of Fats VIII: The Reaction of Conjugated Fatty Acids and Drying Oils with Acetylene; a New Synthesis of Terephthalic Acid

Diels-Alder-addition of acetylene with conjugated fatty acids gives rise to the formation of cyclohexene-derivatives, which yield terephthalic acid after oxydative degradation. From muconic acid dimethylester directly results terephthalic acid dimethylester.

Реакции Дильс-Альдерса в области жиров VIII: Реакция полиеновых жирных кислот и высыхающих масел с ацетиленом. Новый синтез терефталевой кислоты.

Присоединением ангидрида маленовой кислоты к сорбиновой кислоте образуется производное циклогексена, которое после окислительного расщепления дает терефталевую кислоту.

der Frage, ob Acetylen mit Polyenfettsäuren bzw. ihren Estern zu Diels-Alder-Reaktionen befähigt ist. Bei diesen Versuchen war nicht nur die Zersetzlichkeit

¹ VII. Mitteilung; H. P. Kaufmann u. F. J. Büscher, Fette · Seifen · Anstrichmittel **65**, 105 [1963]; s. auch H. P. Kaufmann, ebenda **64**, 1115 [1962].