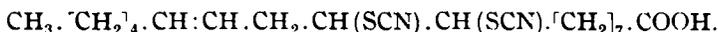


149. W. Kimura: Über das Halogenieren der Rhodanide von Polyäthylensäuren. Synthese der Halogen-rhodanide des Linolsäure-äthylesters.

[Aus d. Institut für Chem. Forschung, Kaiserl. Universität zu Kioto, Abteil. Prof. G. Kita.]
(Eingegangen am 9. März 1936.)

Die Angabe von Kaufmann¹⁾, daß bei der Einwirkung von freier Rhodan-Lösung auf Monoäthylensäuren 1 Mol. Rhodan quantitativ verbraucht wird, während bei Polyäthylensäuren nur an einer bestimmten Doppelbindung selektive Anlagerung stattfindet, wurde von verschiedenen Autoren durch Rein-isolierung der Reaktionsprodukte präparativ bewiesen. Als Rhodanide der Monäthylensäuren wurden Ölsäure-dirhodanid, $C_{18}H_{34}O_2(SCN)_2$, ölig, Elaidinsäure-dirhodanid, $C_{18}H_{34}O_2(SCN)_2$, Schmp. 79.5°, und Brassidinsäure-dirhodanid, $C_{22}H_{42}O_2(SCN)_2$, Schmp. 58°, von Kimura²⁾ und unabhängig auch von Kaufmann³⁾, Petroselinäure-dirhodanid, $C_{18}H_{34}O_2(SCN)_2$, ölig, von Kaufmann³⁾ und Erucasäure-dirhodanid, $C_{22}H_{42}O_2(SCN)_2$, ölig, von Holde⁴⁾ rein dargestellt. Aus öligem Ölsäure-dirhodanid wurden der kristallinische *p*-Phenyl-phenacylester, $C_{18}H_{33}O_2(SCN)_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_5$, Schmp. 54°, *p*-Jod-phenacylester, Schmp. 48°, *p*-Brom-phenacylester, Schmp. 43.5° und aus Elaidinsäure-dirhodanid der *p*-Phenyl-phenacylester, Schmp. 92°, *p*-Jod-phenacylester, Schmp. 88°, *p*-Brom-phenacylester, Schmp. 79° und *p*-Chlor-phenacylester, Schmp. 69°, von Kimura^{5), 6)} synthetisiert.

Unter den ungesättigten Rhodaniden der Polyäthylensäuren sind Linolsäure-methylester-dirhodanid, $C_{18}H_{31}O_2(CH_3)(SCN)_2$ ($\overline{1}$), ölig, von Kimura⁷⁾, das Hexarhodan- β -eläostearin, ölig, von Kaufmann³⁾, Linolsäure-dirhodanid, $C_{18}H_{32}O_2(SCN)_2$ ($\overline{1}$), ölig, und Linolensäure-tetrrhodanid, $C_{18}H_{30}O_2(SCN)_4$ ($\overline{1}$), ölig, von Toyama und Tsuchiya⁸⁾ und Moroctinsäure-methylester-tetrrhodanid, $C_{18}H_{27}O_2CH_3(SCN)_4$ ($\overline{2}$), ölig, von Toyama und Tsuchiya⁹⁾ bekannt. Durch Ozonolyse des Linolsäure-dirhodanides haben Toyama und Tsuchiya⁸⁾ als Haupt-abbauprodukt Capronsäure und ein rhodan-haltiges Produkt erhalten, das durch Enthodanieren eine Decendicarbonsäure $C_{12}H_{20}O_4$ und deren Semialdehyd ergab. Durch dessen weitere Oxydation mit Permanganat entstand Azelainsäure. So wurde festgestellt, daß sich Rhodan bei der Einwirkung auf Linolsäure an die 9.10-Doppelbindung selektiv anlagert und das entstandene Linolsäure-dirhodanid- $\Delta^{12:13}$ eine 9.10-Dirhodan-oktadecensäure-(1) der folgenden Formel ist:



¹⁾ H. P. Kaufmann, Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. **35**, 675 [1925].

²⁾ W. Kimura, Chem. Umschau **37**, 77 [1930].

³⁾ H. P. Kaufmann, Chem. Umschau **37**, 113 [1930].

⁴⁾ D. Holde, Chem. Umschau **37**, 173 [1930].

⁵⁾ W. Kimura, Memoirs College Engineer., Kioto Imp. Univ. **9**, 61 [1935].

⁶⁾ W. Kimura, ibid. **9**, 63 [1935].

⁷⁾ W. Kimura, Ber. Inst. Chem. Forsch., Kaiserl. Univ. zu Kioto **4**, 84 [1934].

⁸⁾ Y. Toyama u. T. Tsuchiya, Journ. Soc. chem. Ind. Japan **38**, 86 [1935].

⁹⁾ Y. Toyama u. T. Tsuchiya, Report Inst. Industr. Res. Tokio **27**, Nr. 2 [1932].

Sie haben ferner durch Ozonolyse festgestellt, daß das Linolensäure-tetra-rhodanid- $\Delta^{15:16}$ eine 9.10.12.13-Tettrarhodan-oktadecensäure-(1) der Formel $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{SCN}) \cdot \text{CH}(\text{SCN}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{SCN}) \cdot \text{CH}(\text{SCN}) \cdot [\text{CH}_2]_7 \cdot \text{COOH}^8$) und das Moroctinsäure-tettrarhodanid- $\Delta^{12:13, 15:16}$ eine 4.5.8.9-Tettrarhodan-oktadekadiensäure-(1) der Formel $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot [\text{CH}_2]_2 \cdot \text{CH}(\text{SCN}) \cdot \text{CH}(\text{SCN}) \cdot [\text{CH}_2]_2 \cdot \text{CH}(\text{SCN}) \cdot \text{CH}(\text{SCN}) \cdot [\text{CH}_2]_2 \cdot \text{COOH}^9$) ist.

Wenn man an die frei gebliebene Doppelbindung der ungesättigten Rhodanide von Polyäthylensäuren Halogen addieren kann, so wird eine Anzahl neuer Verbindungen gewonnen, die Halogen, Rhodan und Doppelbindung in verschiedenem Verhältnis im Molekül enthalten.

Zunächst richteten wir unsere Bemühungen auf Derivate des Linolensäure-äthylester-dirhodanides und versuchten, durch Halogenieren mit Chlor, Brom, Chlorjod und Bromjod verschiedene Halogen-rhodanide des Linolensäure-äthylesters darzustellen:

$\text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot [\text{CH}_2]_7 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{SCN}) \cdot \text{CH}(\text{SCN}) \cdot [\text{CH}_2]_7 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_4 \cdot \text{CH}(\text{X}_1) \cdot \text{CH}(\text{X}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{SCN}) \cdot \text{CH}(\text{SCN}) \cdot [\text{CH}_2]_7 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$. Die so erhaltenen Halogen-rhodanide des Linolensäure-äthylesters sind sämtlich schwer krystallisierbare Öle, und es ist nicht leicht, diese Verbindungen in Form ihrer Äthylester völlig zu reinigen. Jedoch ist sicher, daß als Hauptreaktionsprodukt Dihalogen-dirhodan-stearinsäure-äthylester entstand. Sie sind in den meisten organischen Lösungsmitteln und fetten Ölen löslich. Das Dichlorid, Dibromid und Chlorjodid des Linolensäure-äthylester-dirhodanides sind schwach gelbe, klare Öle, die in 10-proz. Olivenöl-Lösung nach 6 Monaten äußerlich keine Veränderung zeigen, während das Bromjodid selbst in Olivenöl-Lösung sich stark dunkelrot färbt.

Beim Halogenieren des Linolensäure-äthylester-dirhodanides tritt das Halogen in die frei gebliebene Doppelbindung der Verbindung ein. Da nach Toyama und Tsuchiya⁹) die freie Doppelbindung in 12.13-Stellung liegt, so müssen die erhaltenen Halogen-rhodanide 9.10-Dirhodan-12.13-dihalogen-stearinsäure-äthylester sein.

Um die räumliche Konfiguration und die Stereoisomeren der Halogen-rhodanide des Linolensäure-äthylesters festzustellen, muß man auf die Konfiguration der Rhodanide und noch weiter auf die der freien Linolensäure selbst zurückgreifen. Daß beim Entbromieren der α -Tetrabrom-stearinsäure eine geometrische Inversion stattfindet, wurde vom Verfasser schon früher berichtet¹⁰). Dabei wurde gezeigt, daß der *p*-Phenyl-phenacylester der Linolensäure mit der theoret. Jodzahl ($\text{C}_{33}\text{H}_{42}\text{O}_3$, Ber. J.-Z. 107.0, gef. 106.5) bei 36—48° schmilzt und ein Schmelzintervall von etwa 12° aufweist. Aus dieser Tatsache ergibt sich, daß der Linolensäure-äthylester, das Rhodanid und das Halogen-rhodanid aus mehreren Stereoisomeren bestehen.

Beschreibung der Versuche.

Linolensäure-äthylester.

Die Darstellung mehrfach ungesättigter Fettsäuren aus ihren Bromiden durch Entbromieren mittels Zinks und schwefelsäure-haltigen Methylalkohols wurde bereits früher ausführlich beschrieben¹¹). Verwendet man nun schwefel-

¹⁰) W. Kimura, Memoirs College Engineer., Kyoto Imp. Univ. 9, 57 [1935].

¹¹) W. Kimura, Fettchem. Umschau 42, 78 [1935].

säure-haltigen Äthylalkohol anstatt des Methylalkohols zur Reduktion der Tetrabrom-stearinsäure, so erhält man glatt und einfach den Linolsäure-äthylester als wasserhelle Flüssigkeit fast quantitativ mit den theoret. Analysen-Werten.

20 g Tetrabrom-stearinsäure vom Schmp. 115° aus Sojaöl („Honen“ A.-G.) wurden in 50 ccm absol. Alkohol durch Erwärmen auf dem Wasserbade am Rückfluß-Kühler gelöst und darauf 8.6 g Zinkstaub (F. Merck) zugesetzt. Sobald die heftige Reaktion beendet war, wurde die Mischung zum Sieden gebracht und eine Lösung von 6 ccm Schwefelsäure ($d = 1.84$) in 40 ccm absol. Alkohol im Laufe von etwa 30 Min. eingetropt. Nach weiteren 30 Min. langem Kochen bei 90—95° wurde das Reaktionsgenisch rasch mit Wasser gekühlt, der abgeschiedene Äthylester der Linolsäure mit Äther aufgenommen, mit 1-proz. Natriumcarbonat-Lösung, dann mit Kochsalz-Lösung gewaschen und hiernach mit wasser-freiem Natriumsulfat und Tierkohle behandelt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde reiner Linolsäure-äthylester als wasser-helle Flüssigkeit gewonnen; $d_4^{25} = 0.8736$. Ausbeute 10.10 g.

0.1134, 0.1361 g Sbst.: 12.42, 14.90 ccm Thiosulfat-Lösung ($\log f_{\text{I}} = 17315$).—
0.3582, 0.3153 g Sbst.: 12.80, 11.10 ccm HCl ($\log f_{\text{KOH}} = 70878$).

$\text{C}_{18}\text{H}_{31}\text{O}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. Ber. J.-Z. 164.18, V.-Z. 181.99.

Gef. „ 163.18, 163.11, „ 182.7, 180.4.

9.10-Dirhodan- $\Delta^{12:13}$ -oktadecensäure-äthylester (Linolsäure-äthylester-dirhodanid).

9.4 g Linolsäure-äthylester (J.-Z. 163.1) löste man in 20 ccm reinem Tetrachlorkohlenstoff und fügte unter Kühlung mit einer Kältemischung eine aus 60 g Bleirhodanid und 4.5 g Brom (Kahlbaum) in 500 ccm Tetrachlorkohlenstoff hergestellte, etwa $n/3$ -Rhodan-Lösung hinzu. Nach 24 Stdn. wurde die abfiltrierte Lösung bei 35° im starken Wasserstrahl-Vakuum destilliert. Der Rückstand wurde in 250 ccm Äther aufgenommen, filtriert, mit 1-proz. Natriumcarbonat-Lösung, dann mit Kochsalz-Lösung gewaschen und zuletzt mit wasser-freiem Natriumsulfat und Tierkohle behandelt. Das fast farblose Filtrat wurde bei 35—40° abdestilliert und im Vakuum-Exsiccator über Nacht aufbewahrt. Fast geruchloses, schwach gelbes Öl, $d_4^{25} = 1.0251$. Ausbeute 12.25 g.

0.1485 g Sbst.: 0.1607 g BaSO_4 . — 0.0310 g Sbst.: 2.78 ccm $n/20$ -KOH ($\log f_{\text{N}} = 83359$).

$\text{C}_{18}\text{H}_{31}\text{O}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5(\text{SCN})_2$. Ber. S 15.11, N 6.60. Gef. S 16.07, N 6.11.

9.10-Dirhodan-12.13-dichlor-stearinsäure-äthylester (Linolsäure-äthylester-dichlorid-dirhodanid).

a) In eine Lösung von 3.3 g Linolsäure-äthylester-dirhodanid in 30 ccm trockenem Äther leitet man unter Rühren und Kühlen mit einer Kältemischung trocknes Chlor (aus 1 g MnO_2 und 6 ccm konz. Salzsäure) ein. Nach Evakuieren bei Zimmertemperatur, dann schließlich bei 35—40° wurde ein schwach gelbes, klares Öl erhalten.

0.1508 g Sbst.: 0.0557 g AgCl . — 0.1477 g Sbst.: 0.1386 g BaSO_4 . — 0.0629 g Sbst.: 5.83 ccm $n/20$ -KOH ($\log f_{\text{N}} = 83359$).

$\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{O}_2\text{Cl}_2\text{S}_2\text{N}_2$. Ber. Cl 14.32, S 12.94, N 5.66. Gef. Cl 9.10, S 12.89, N 6.32.

b) Die 10-proz. ätherische Lösung von a) wurde mit trockenem Chlor in der Kälte gesättigt und nach Entfernen des Äthers ein schwach gelbes, klares, viscoses Öl erhalten; $d_4^{25} = 1.1511$.

0.1456 g Sbst.: 0.0932 g AgCl. — 0.1035 g Sbst.: 0.0874 g BaSO₄. — 0.0464 g Sbst.: 3.35 ccm n_{20} -KOH ($\log f_N = 83359$).

C₂₂H₃₆O₂Cl₂S₂N₂. Ber. Cl 14.32, S 12.94, N 5.66. Gef. Cl 16.20, S 11.60, N 4.92.

9.10-Dirhodan-12.13-dibrom-stearinsäure-äthylester.

In eine Lösung von 3.6 g Dirhodan-linolsäure-äthylester in 100 ccm trockenem Äther wurde unter Schütteln und Kühlen mit einer Kältemischung 1 ccm Brom eingetroft. Als etwa die Hälfte des Broms zugesetzt war, trat eine rote Färbung auf, die beim Stehenlassen nicht verschwand. Nach 30 Min. wurde die Lösung mit 2-proz. Thiosulfat-Lösung, dann mit Kochsalz-Lösung gewaschen. Die mit wasser-freiem Natriumsulfat und Tierkohle behandelte, dann abfiltrierte, fast farblose, ätherische Lösung wurde unterhalb 40° im Vakuum abdestilliert. Ausbeute 4.45 g. Schwach gelbes, klares Öl; $d_4^{25} = 1.2802$.

0.1370 g Sbst.: 0.0934 g AgBr. — 0.1298 g Sbst.: 0.0776 g BaSO₄. — 0.0373 g Sbst.: 1.88 ccm n_{20} -KOH ($\log f_N = 83359$).

C₂₂H₃₆O₂Br₂S₂N₂. Ber. Br 27.36, S 10.97, N 4.79. Gef. Br 29.01, S 8.21, N 3.43.

9.10-Dirhodan-12.13-chlorjod-stearinsäure-äthylester.

Eine Lösung von Linolsäure-äthylester-dirhodanid in Tetrachlorkohlenstoff wurde mit einem etwa 100-proz. Überschuß an Wijsscher Lösung (etwa $n/6$ -Monochlorjodid-Eisessig-Lösung) versetzt und etwa 5 Stdn. bei Zimmer-Temperatur im Dunklen gehalten. Nach dem Entfernen des überschüssigen Halogens durch Waschen mit Thiosulfat-Lösung und dann mit Kochsalz-Lösung wurde die trockne, abfiltrierte Lösung unterhalb von 40° im Vakuum abdestilliert und das Chlorjodid als schwach gelbes, klares Öl erhalten; $d_4^{25} = 1.2559$.

0.1286 g Sbst.: 0.0866 g AgCl + AgJ. — 0.1491 g Sbst.: 0.0660 g BaSO₄. — 0.0799 g Sbst.: 4.90 ccm n_{20} -KOH ($\log f_N = 83359$).

C₂₂H₃₄O₂ClJ₂S₂N₂. Ber. Cl 6.04, J 21.63, S 10.93, N 4.77.
Gef. „ 6.33, „ 22.66, „ 6.08, „ 4.18.

9.10-Dirhodan-12.13-bromjod-stearinsäure-äthylester.

3.3 g Linolsäure-äthylester-dirhodanid löst man in 20 ccm Tetrachlorkohlenstoff und fügt bei 28° 120 ccm (etwa 50-proz. Überschuß) Hanuscher Lösung ($n/5$ -Bromjodid-Lösung) hinzu. Nach 15 Min. langem Einwirken werden 100 ccm Tetrachlorkohlenstoff zugesetzt und das überschüssige Halogen mit 2-proz. Thiosulfat-Lösung entfernt; dann wird mit Kochsalz-Lösung nachgewaschen. Beim Abdestillieren der Lösung im Wasserstrahl-Vakuum färbt sich die Verbindung bereits unter 35° stark dunkelrot. Auch in 10-proz. Olivenöl-Lösung ist sie veränderlich. Ausbeute 4.5 g. $d_4^{25} = 1.3587$.

0.1482 g Sbst.: 0.1052 g AgBr + AgJ. — 0.1447 g Sbst.: 0.0870 g BaSO₄. — 0.0472 g Sbst.: 2.37 ccm n_{20} -KOH ($\log f_N = 83359$).

C₂₂H₃₄O₂JBrS₂N₂. Ber. Br 12.66, J 20.11, S 10.14, N 4.44.
Gef. „ 13.42, „ 21.32, „ 8.26, „ 3.42.