

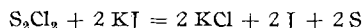
**425. Hans Paul Kaufmann: Die Synthese von elastischen, faktis-
artigen Stoffen aus Fettsäuren (Studien auf dem Fettgebiet, 43. Mittel.).
Mitbearbeitet von Eugenie Gindsberg, Walter Rottig und
Rudolf Salchow.**

[Aus d. Institut für Pharmazie u. chem. Technologie d. Universität Münster i. W.]

(Eingegangen am 15. November 1937.)

Durch Einwirkung von Schwefel oder geeigneten Schwefelverbindungen auf Fette entsteht der Ölkautschuk. Ursprünglich in Frankreich hergestellt, nannte man ihn „künstlichen Kautschuk“ („caoutchouc factice“), woraus das Wort „Faktis“ geworden ist. Elementarer Schwefel, in der Wärme zur Einwirkung gebracht, liefert „braunen Faktis“, Schwefelchlorür oder Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von Überträgern erzeugen hellere Produkte, „weißen Faktis“. Zwei Eigenschaften vor allem machen den Ölkautschuk wertvoll: seine Druckelastizität und seine Widerstandsfähigkeit gegenüber chemischen Einflüssen. Er ist in Wasser und organischen Lösungsmitteln praktisch unlöslich, setzt der Verseifung mit alkoholischer Lauge starken Widerstand entgegen und wird durch den Luftsauerstoff nicht verändert. 12 Jahre alte Proben meiner Sammlung haben noch ihre ursprüngliche Beschaffenheit. Daher verändert ein Zusatz von Faktis die Eigenschaften des Kautschuks in günstiger Weise. Auch für die Anstrichtechnik ist die Schwefelung der Fette heute von Bedeutung. Sie führt zu starken Viscositätssteigerungen von Firnissen und infolge der damit verbundenen Erhöhung der porenfüllenden Eigenschaften zu beachtlichen Einsparungen, insbesondere an Leinöl.

Die sich bei der Bildung derartiger Stoffe abspielenden chemischen Reaktionen sind sehr undurchsichtig. Neben Additionen und Substitutionen gehen Polymerisationen einher. Trotzdem hat es nicht an Versuchen gefehlt, den Faktisarten Konstitutionsformeln zu geben. Aus Gründen der Raumersparnis muß auf das Schrifttum verwiesen werden¹⁾. Es ist schwer, ausgehend von dem komplizierten Gemenge natürlicher Glyceride, die zur Einführung von Schwefel kaum kontrollierbaren Umsetzungen unterworfen werden, einheitliche Stoffe zu isolieren. Wir haben jüngst versucht, die Umsetzung verschiedener Fette mit Schwefelchlorür, gelöst und in Dampfform, genauer zu untersuchen, nachdem die maßanalytische Bestimmung des letzteren gemäß

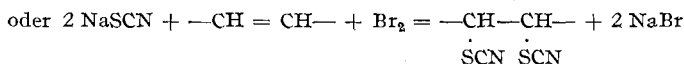
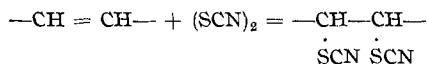


ausgearbeitet worden war²⁾. Wie der Vergleich mit den Jodzahlen und die Bildung von Chlorwasserstoff zeigten, sind nicht nur die mehrfachen Bindungen der Ort des Angriffs. Derartige Versuche sollen mit reinen Glyceriden wiederholt werden. Bessere Erfolge wurden aber bereits erzielt durch Versuche auf synthetischem Wege.

Das Studium des freien Rhodans und seiner Additionsreaktion führte nicht nur zu der maßanalytisch bestimmbaren Rhodanzahl, sondern auch zur präparativen Isolierung interessanter Anlagerungsprodukte:

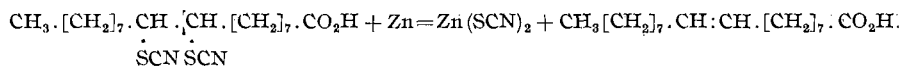
¹⁾ s. z. B. „Les Caoutchouc Factices ou Huiles Vulcanisées“ von A. Dubosc, Verlag Cillard, Paris 1928, u. F. Kirchhof, Chem.-Ztg. **61**, 867, 886 [1937].

²⁾ H. P. Kaufmann, J. Baltes u. P. Mardner, „Fette u. Seifen“ **44**, 337, 390 [1937].

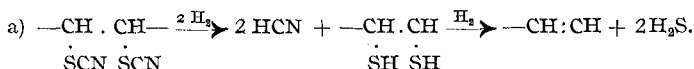


Sie sind teilweise, z. B. bei Elaidinsäure und Brassidinsäure, gut kristallisiert. Schon 1930³⁾ stellte ich das Programm für die weitere Verarbeitung dieser Rhodanide auf und gab unter Formulierung der möglichen Umsetzungen dem Gedanken Ausdruck, daß hier eine Möglichkeit vorliegt, in das noch dunkle Gebiet der geschwefelten Fette, insbesondere des Ölkautschuks, vorzudringen.

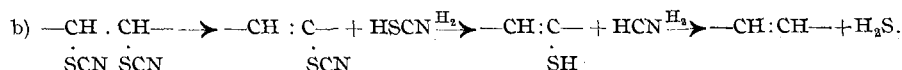
Als ich mit E. Gindsberg die Dirhodanfettsäuren mit Zinkstaub in Eisessig längere Zeit am Rückflußkühler erhitzte, entstanden die ursprünglichen Fettsäuren zurück. Es war also möglich, daß, entsprechend der Entbromierung der gebromten Säuren, das Rhodan einfach eliminiert wurde, bei Dirhodan-stearinsäure gemäß



Die Reaktion konnte sich aber auch unter Einwirkung von naszierendem Wasserstoff, zumal das Auftreten von Schwefelwasserstoff bemerkbar war, wie folgt abspielen:



oder



In der Tat konnten bei kurzer Versuchsdauer als Zwischenprodukte neue schwefelhaltige Fettsäuren gewonnen werden, deren Schwefelgehalt zunächst auf Monomercaptosäuren hinzuweisen schien. So wäre z. B. aus Elaidinsäuredirhodanid 9-Mercapto-oktadecensäure, $\text{CH}_2 \cdot [\text{CH}_2]_7 \cdot \text{CH}:\text{C} \cdot [\text{CH}_2]_7 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, entstanden. Dieser Stoff liegt jedoch, wie später be-

SH

wiesen wird, in der bei 63° schmelzenden Verbindung nicht vor.

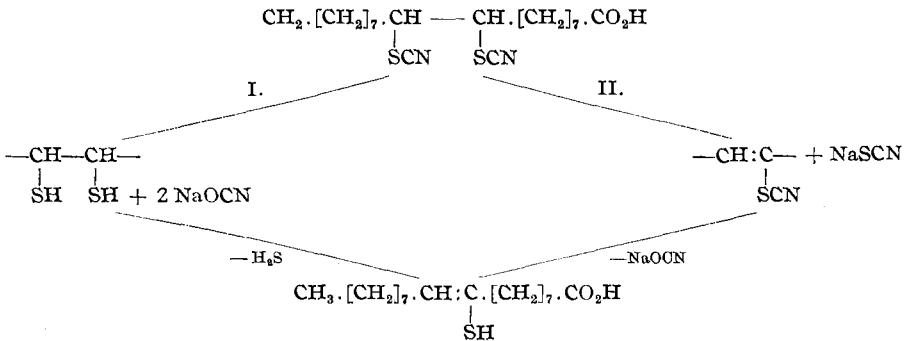
Durch Einwirkung von Laugen auf Dirhodanide entstehen Disulfide⁴⁾:



Überraschenderweise entstanden nun bei den Rhodaniden der Fettsäuren bei geeigneter Versuchsanordnung die gleichen Produkte wie bei kurzer Behandlung mit Zinkstaub und Eisessig. Am Beispiel der Dirhodan-stearinsäure ergäben sich folgende Möglichkeiten:

³⁾ Fettchem. Umschau **37**, 113 [1930]; s. auch „Studien a. d. Fettgebiet“, Verlag Chemie, Berlin 1935, S. 51.

⁴⁾ s. z. B. H. P. Kaufmann u. J. Liepe, B. **56**, 2514 [1923].

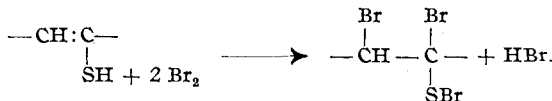


Die mit W. Rottig durchgeführte exakte Bestimmung von Rhodanwasserstoffsäure und Cyansäure bewies, daß aus einem Mol. Dirhodan-stearinsäure je ein Mol. dieser Säuren entsteht; damit ist der Reaktionsverlauf nach II sichergestellt.

Ölsäure liefert bei der Rhodanierung ein flüssiges Dirhodanid. Unterwarf man dieses der alkalischen Spaltung, so konnte aus dem öligen Reaktionsprodukt, wenn auch in geringerer Ausbeute, der gleiche, gut kristallisierte Stoff vom Schmp. 63° gewonnen werden wie aus Elaidinsäure-dirhodanid. Es war also bei der Abspaltung der Rhodanwasserstoffsäure eine teilweise Umlagerung eingetreten.

Das gut kristallisierte Dirhodanid der Brassidinsäure lieferte sowohl bei kurzer Behandlung mit Zinkstaub-Eisessig als auch mit alkoholischer Lauge in analoger Weise eine Verbindung vom Schmp. 70°, die sich auch aus dem öligen Dirhodanid der Erucasäure darstellen läßt.

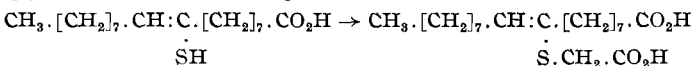
Das genauere Studium der aus den Rhodaniden erhaltenen neuen Schwefelabkömmlinge zeigte, daß es sich nicht um die anfänglich vermuteten Mercapto-säuren handelte. Zunächst erwies sich die bromometrisch bestimmte Jodzahl als doppelt so groß wie die der Theorie entsprechende. Es bestände aber die Möglichkeit einer Bildung von Mercaptobromiden:



Die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes lieferte nur leicht zersetzliche, schwer zu definierende Öle. Von Interesse war daher, festzustellen, ob und in welchen Mengen sich Bromwasserstoff bei der Jodzahl-Bestimmung bildete. Nach der von mir angegebenen Jodid-Jodat-Methode wurde nahezu das gesamte verbrauchte Brom als Bromwasserstoff wiedergefunden. Analog verlief der Versuch bei der Jodzahl-Bestimmung des Methylresters.

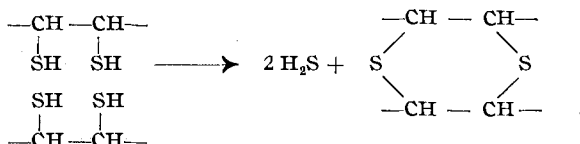
War so die Bestimmung der Doppelbindung nicht möglich, so verliefen auch alle Versuche, die SH-Gruppe nachzuweisen, negativ, und zwar:

a) Der Versuch des Verschlusses mit Chloressigsäure unter Bildung von Thioglykolsäure-Abkömmlingen:



b) Die Oxydation zu Disulfiden, z. B. mit Luft oder Wasserstoffperoxyd, auch in alkalischer Lösung.

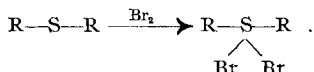
Diese Formulierung ist natürlich rein schematisch. Die Ringbildung ist auch über Dimercaptosäuren möglich,



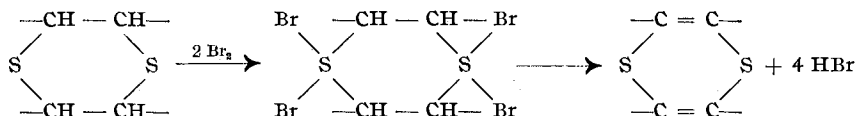
doch widerspricht dieser Auslegung der Nachweis der Bildung von Rhodanwasserstoffsäure bei der Einwirkung von Alkali. Aber auch andere Zwischenstufen sind möglich. Daß Rhodanide zu Ringbildungen neigen, ist bekannt. So nahm z. B. Söderbäck⁸⁾ bei der Verbindung (SCN)₂·2 HCl die Bildung eines Thiazolidin-Ringes an.

Wie sind nun die beobachteten Reaktionen, zunächst die Jodzähl, mit der Dithian-Struktur, bei der sich ein Verbrauch von 4 Molekülen Jod errechnet, in Einklang zu bringen?

Das Schwefelatom der Thioäther ist imstande, Halogene anzulagern:



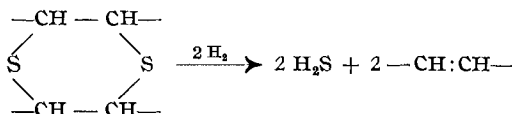
In der Literatur ist auch ein Tetrabromid des Dithians beschrieben; allerdings konnten wir mit reinem Dithian, hergestellt aus Äthylenbromid und Natriumsulfid, die auf Anlagerung von 4 Bromatomen beruhende Jodzähl nicht erreichen. Die Verhältnisse dürften aber bei einem 4-fach substituierten Dithian-Ring anders liegen. Da sich auch Bromwasserstoff bildete, nehmen wir Substitutionen an, die über die Addition des Broms an die Schwefelatome führen können, z. B.:



Der so entstandene Stoff vermag weitere 4-Bromatome zu addieren.

Daß es sich um Dithian-carbonsäuren handelt, geht aus der Bildung von Salzen hervor. Alkalisalze, das Bleisalz usw., lassen sich unschwer herstellen, auch die Methylester sind mit geeigneten Methoden zu gewinnen. Die Jodzähl der letzteren entspricht wiederum einem Verbrauch von 4 Mol. Brom.

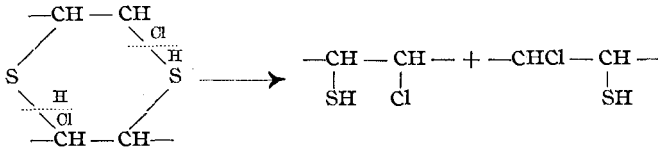
Auf die Beständigkeit der neuen Dithianfettsäuren wurde bereits hingewiesen. Erst bei langandauernder Einwirkung von Zink und Salzsäure oder Zink und Eisessig entstehen die Ausgangsstoffe (Elaidinsäure und Brassidinsäure) zurück:



⁸⁾ A. 419, 217 [1918].

Stärkere Reduktion, z. B. mit Jodwasserstoff, liefert Stearinsäure bzw. Behensäure.

Eine bemerkenswerte Spaltung des Dithian-Ringes ist mit Salzsäure möglich. Bei dem Versuch, die Methylester aus den freien Säuren mit Hilfe von methylalkoholischer Salzsäure darzustellen, entstand ein chlorhaltiger Ester. Die freien Säuren reagieren überraschend leicht mit Salzsäure, und nunmehr verläuft die Nitrit-Reaktion positiv, d. h., es sind SH-Gruppen vorhanden. Der Vorgang geht wahrscheinlich wie folgt vor sich:



Es sei erwähnt, daß die Öffnung des Ringes des reinen Dithians mit Salzsäure, auch im Einschlußrohr, bisher nicht gelang. Die vierfache Substitution kann aber auch hier die Verhältnisse wesentlich verschieben. Übrigens wird die analoge Sauerstoffverbindung, das Dioxan, durch Halogenwasserstoff gespalten, so z. B. durch Bromwasserstoff bereits bei 0°⁹⁾.

Somit entspricht die Dithianformel bisher den experimentellen Befunden am besten. Sie soll daher bei den folgenden Untersuchungen zugrunde gelegt werden. Zur Vereinfachung wird auf die exakte chemische Bezeichnung der Dithiane verzichtet und zur Kennzeichnung der Herkunft von „Dithianelaidinsäure“ usw. gesprochen werden.

Dithiansäure-Faktis.

Es ergab sich nun die Frage, ob die als Dithiansäuren angesprochenen Derivate sich in Stoffe von der Art des Ölgummis umwandeln lassen. Bisher ist es noch nicht geglückt, aus freien Fettsäuren Faktis darzustellen. Nach zahlreichen Versuchen gelang es mir mit R. Salchow, durch Einwirkung von Jod auf Lösungen der Dithiansäuren in Alkali tatsächlich Stoffe zu erhalten, die sich in ihrem Aussehen und in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften in keiner Weise von dem bekannten Ölkautschuk unterscheiden. Sie sollen als „Dithiansäure-Faktis“ bezeichnet werden.

Man löst die vorher beschriebenen Dithiansäuren in Kalilauge oder Kaliumbicarbonat und gibt elementares Jod unter gutem Umrühren hinzu. Nun erwärmt man langsam bis zur Entfärbung und säuert dann an. Während überschüssiges Jod frei wird und Kohlendioxyd entweicht, scheidet sich an der Oberfläche eine schwammige Masse ab, die beim Auswaschen mit organischen Lösungsmitteln (Alkohol, Essigester, Äther usw.) weiß wird und im Exsiccator zu einer krümligen Masse zusammenrocknet. Sie ist frei von Halogen, druckelastisch, geruch- und geschmacklos, kann im Mörser zerrieben werden und ist in organischen Lösungsmitteln unlöslich. Sie quillt mit Äther, Petroläther usw. bis zu einem Mehrfachen ihres Volumens auf

⁹⁾ Faworsky, C. 1907 I, 16.

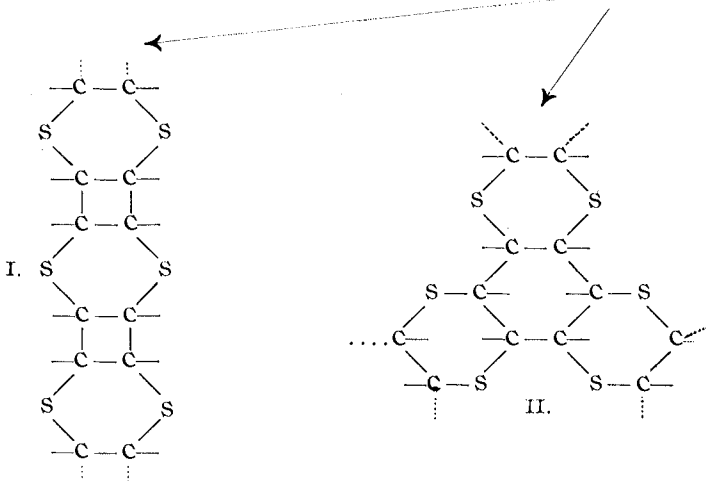
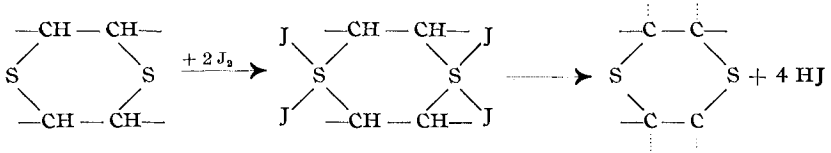
und wird dabei transparent und gallertartig. Gegen kurzwelliges Licht und Sonnenbestrahlung beständig, adsorbieren die neuen Produkte basische Farbstoffe, z. B. Alkaliblau, irreversibel, während saure Farbstoffe von Wasser ausgewaschen werden. Die außerordentliche Oberflächenwirkung macht sich bei der Darstellung unangenehm bemerkbar, da anorganische und organische Stoffe (z. B. beigemengte Fettsäuren) aus der Lösung niedergelassen werden. Sie sind sehr schwer aus dem Endprodukt zu entfernen. Durch starkes Verdünnen der Lösung vor der Ausfällung mit Säuren läßt sich der Aschegehalt herabdrücken. Er betrug im besten Fall aber immer noch 0.2%. Die Elementaranalysen zeigten, daß sich der Dithiansäure-Faktis in seiner Zusammensetzung nicht wesentlich von den Dithianfettsäuren unterscheidet.

Allem Anschein nach ist die Bildung der faktisartigen Massen bereits vor der Ausfällung mit Säuren vor sich gegangen. Sie werden kolloid gelöst. Der Jodverbrauch stimmt mit guter Genauigkeit auf 4 Atome Jod.

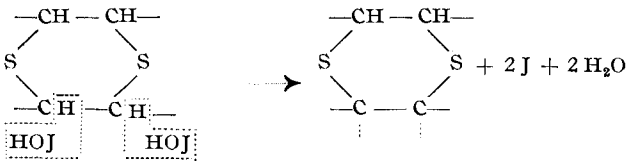
Gegen Alkalien ist Dithiansäure-Faktis bemerkenswert beständig. Bei längerem Stehenlassen mit kalter alkoholischer Lauge quillt er auf, und nach dem Trocknen ist ein wesentlicher Unterschied nicht zu erkennen. Führt man aber den Versuch nach Art der Säurezahl-Bestimmung aus, so zeigte sich in 15 Stdn. ein erheblicher Verbrauch an Alkali, wenn er auch nur 40% des aus den vorhandenen Carboxylgruppen berechneten Wertes entsprach. Wird die Verseifung durch Kochen mit alkoholischer Lauge herbeigeführt, so bleibt nach dem Ansäuern ein Öl zurück. Als man Elaidinsäure-Faktis mit alkoholischer Lauge und Zinkstaub am Rückflußkühler kochte, entstand die Dithian-elaidinsäure mit etwa 30% Ausbeute zurück.

Es ist sehr schwierig, auf Grund des bisher vorliegenden experimentellen Materials ein Formelbild der Verknüpfung der Dithian-Fettsäuren zu entwerfen. Daß es sich um eine einfache Aggregation zu größeren Komplexen handelt, dürfte ausgeschlossen sein. Wir nehmen an, daß die Einwirkung des Jods zu derjenigen des Broms in Analogie zu setzen ist, daß also zunächst eine Addition von 4 Jodatomen an den Schwefel erfolgt. Nun spaltet sich mit den benachbarten CH-Gruppen Jodwasserstoff ab. Bei dieser Reaktion bilden sich die experimentell beobachteten 4 Mol. Jodwasserstoff. Damit entstehen Doppelbindungen bzw. freie Valenzen, die zu einer Verkettung mehrerer Moleküle führen können. Ob die sich bildenden kondensierten Systeme 4- oder 6-Ringe enthalten, kann zunächst nicht entschieden werden. Das in nachstehendem Schema mit I bezeichnete, die Druckelastizität versinnbildlichende System wird auch bei reinen Polymerisationsprozessen trocknender Öle (Standöl) von Eibner und seinen Schülern angenommen. Leider sind derartige „Di-Säuren“ noch nicht isoliert worden. Das System II ähnelt den 6-Ringpolymeren, die neuerdings Polymerisationsreaktionen zugrunde gelegt, indem intermediär Diensynthesen nach Diels und Alder angenommen werden.

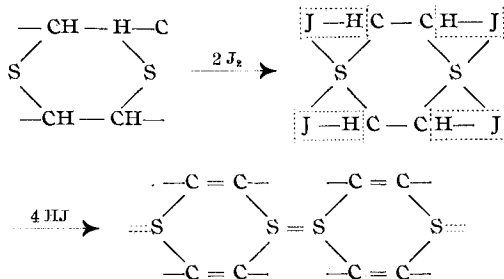
Bei einer derartigen Kondensation tritt pro Mol. Dithiansäure ein Verlust von 4 Wasserstoffatomen ein. Der geringe Unterschied der Molekulargewichte und die schwierige Beseitigung adsorbierter anorganischer Verunreinigungen bringen es mit sich, daß die Elementaranalyse einwandfreie Rückschlüsse nicht gestattet. Weitere Versuche in dieser Richtung sollen noch angestellt werden.



Ähnliche Ringbildungen können durch die Oxydationswirkung von Hypojodit zustande kommen, z. B.:

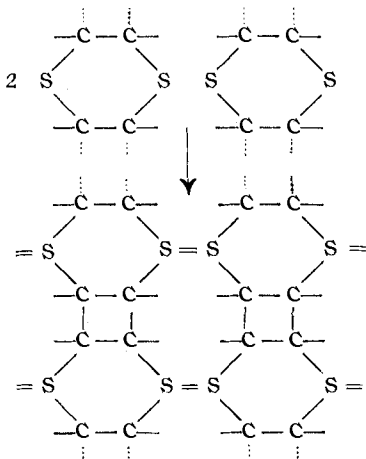


Auch an den Schwefelatomen kann die Verknüpfung der Dithiansäure-Moleküle erfolgen, etwa gemäß



Beobachtet man doch bei der Herstellung von Dithian aus Äthylenbromid und Natriumsulfid zunächst die Bildung eines recht beständigen Polymeren, das erst bei höherer Temperatur, z. B. durch Erhitzen mit Phenol, in die

monomere Form umgewandelt wird. Schließlich liegt eine Verkettung sowohl durch Schwefel- als auch durch Kohlenstoff-Bindungen im Bereich des Möglichen, etwa nach folgendem Schema:



Wie groß die Zahl der in den unlöslichen elastischen Produkten enthaltenen Moleküle der Dithiansäuren ist, läßt sich nicht entscheiden. Die in obigen Strukturformeln gezeichneten freien Valenzen sind mit den Resten der Ausgangssäuren, bei Dithianelaidinsäure-Faktis also mit $\text{CH}_3\text{.}[\text{CH}_2]_7\text{-}$ und $\text{-}[\text{CH}_2]_7\text{.CO}_2\text{H}$ abgesättigt. Die Möglichkeit stereoisomerer Formen ist dabei zunächst absichtlich außer acht gelassen worden.

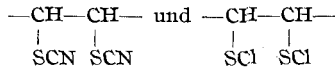
Die gebrachten Überlegungen werfen überhaupt mannigfaltige Fragen auf und geben zu neuen Versuchen Anregung. So wäre z. B. zu untersuchen, ob schwefelfreie, das Jod sehr leicht abspaltende Jodide ungesättigter Fettsäuren unter dessen Eliminierung zu Ringsystemen zusammentreten können.

Zahlreiche Versuche, aus Dithiansäuren mit anderen Oxydationsmitteln kautschukartige Stoffe zu erhalten, schlugen fehl. Nur eine weitere, eigenartige Umsetzung führte zum Ziel, nämlich als ich mit Rottig das Silbersalz der Dithian-elaidinsäure mit verdünnter Salpetersäure zerlegte. Zu diesem Zweck digerierte man das Silbersalz mit verd. Salpetersäure längere Zeit bei $70\text{--}80^\circ$. Gießt man von dem erhaltenen Silbernitrat ab, so hinterbleibt eine braune, elastische Masse von den Eigenschaften des Ölkautschuks.

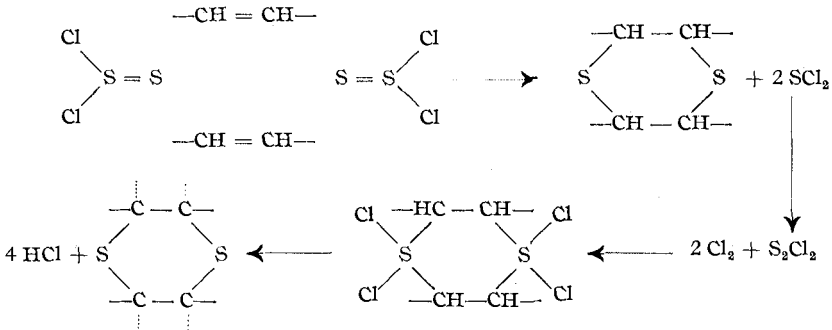
Die vorstehenden Versuche, bei denen erstmals aus Fettsäuren, und zwar aus strukturbestimmten Schwefel-Abkömmlingen derselben, faktisartige Stoffe dargestellt wurden, sind für das gesamte Gebiet des Ölkautschuks von Bedeutung. Denn nunmehr hat die schon früher bei Faktis vermutete Dithianstruktur eine experimentelle Stütze erhalten. Zu beweisen ist aber noch, daß sich auch bei Einwirkung von Schwefelchlorür oder Schwefel auf Fette Dithian-Verbindungen bilden. Durch die Verwendung von Glyceriden, und zwar überwiegend gemischter, die eine größere Anzahl ungesättigter Fettsäuren enthalten, liegen die Verhältnisse bei der technischen Faktis-Herstellung ungemein komplizierter. Wir gingen daher auch hier von reinen Stoffen aus und prüften zunächst, ob man aus ungesättigten Fettsäuren mit Schwefelchlorür Dithianfettsäuren erhält.

Zur Klärung dieser Frage versetzten wir Elaidinsäure, Brassidinsäure oder Erucasäure in Tetrachlorkohlenstoff mit Schwefelchlorür. Die Lösung blieb über Nacht stehen. Dann wurde Alkohol hinzugefügt und zur Zersetzung der gebildeten chlorhaltigen Reaktionsprodukte mit alkoholischer Lauge verseift. Bei Aufarbeitung des Reaktionsproduktes bildete sich ein halogenfreies Öl, das sich bereits wie die Dithiansäuren in Faktis überführen ließ, und aus dem bei tiefer Temperatur die früher aus den Dirhodaniden erhaltenen Dithiansäuren auskristallisierten. Wir sind daher berechtigt, auch bei der technischen Faktisdarstellung mit Schwefelchlorür die Bildung von Dithian-Ringen anzunehmen.

Die primäre Anlagerung von Schwefelchlorür an die mehrfachen Bindungen von Fettsäuren kann in Analogie zur Reaktion mit Äthylen erfolgen. Ich bin aber geneigt, soweit die Persulfid-Form in Betracht kommt, sie mit der Rhodan-Addition in Parallele zu setzen:



Legt man die Polysulfid-Form zugrunde, so sind folgende Umsetzungen denkbar:



Das entstandene Chlor — das auch bei der Herstellung von weißem Faktis schon beobachtet wurde¹⁰⁾ — kann sich an mehrfache Bindungen anlagern oder Substitutionen zur Folge haben; chlorhaltige Stoffe sind in weißem Faktis enthalten. Das gebildete Schwefelchlorür reagiert weiter. Diese Reaktionen, sich nebeneinander und auch zwischen den ungesättigten Säuren verschiedener Glycerid-Moleküle abspielend, sind von der Temperatur, der verwandten Konzentration, der Art des Fettes usw. abhängig. Der in Reaktion tretende Schwefel erscheint also durch die Polysulfid-Form leicht abspaltbar und aktiviert. Ähnlich ist wohl das neue Verfahren¹¹⁾ der Verwendung von Schwefelwasserstoff und Schwefel oder Schwefelüberträgern (z. B. Thiazolen) bei der Herstellung von weißem Faktis zu deuten.

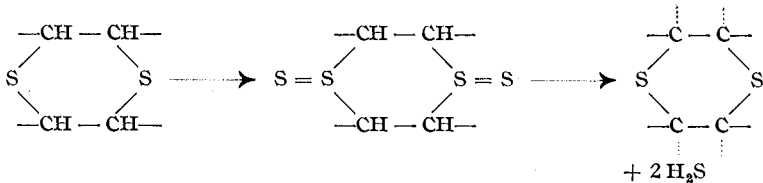
Weniger günstig verlief die Umsetzung mit elementarem Schwefel. Auch unter verschiedenen Versuchsbedingungen gelang es bisher nicht, aus den bei wechselnden Temperaturen erhaltenen öligen Reaktionsprodukten kristallisierte Dithiansäuren zu erhalten. Rankoff hat aber bei dem Versuch der Elaidinierung der Ölsäure mit Schwefel in sehr kleiner Menge einen Stoff vom Schmp. 64,6° gefunden¹²⁾. Mit großer Wahrscheinlichkeit handelt es sich hier um die Dithian-elaidinsäure (Schmp. 63—64°).

¹⁰⁾ Dubosc, l. c. S. 154.

¹¹⁾ Amer. Pat. (Auslegestück-Nr. 453921) der Fa. Alexander und Posnanski, Berlin; vergl. auch die jüngst von F. Kirchhof (Anm. 1) gebrachten Formulierungen.

¹²⁾ B. 64, 619 [1931].

Bei elementarem Schwefel bedarf es höherer Temperaturen, um ihn zu aktivieren. Auscheinend tritt anfangs (bei etwa 130°) Addition auf, ohne Schwefelwasserstoff-Entwicklung. Zur Faktisbildung bedarf es aber stärkeren Erhitzens. Die aufgenommene Menge Schwefel entspricht erfahrungsgemäß nicht der Jodzahl; Maisöl soll mehr Schwefel aufnehmen als Leinöl (Dubosc). Daß die technischen Produkte häufig mehr Schwefel enthalten, als den sich bildenden Dithian-Ringen entspricht, kann auf die leichte Anlagerung von Schwefel zu Polysulfiden zurückgeführt werden. Dabei kann die bei hohen Temperaturen eintretende Verkettung der Moleküle — wenn mehrfach ungesättigte Säuren den Vorgang nicht erleichtern — derart zustande kommen, daß Polysulfide unter Abgabe von Schwefelwasserstoff reagieren:

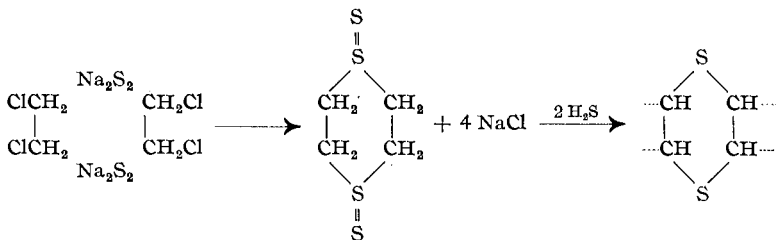


Der Polysulfid-Schwefel übernimmt also hier die Aufgabe der bei der Verwendung von Chlorschwefel addierten Chloratome.

Vorstehende Versuche dürften den Beweis dafür erbracht haben, daß im Ölkautschuk die gleichen Verbindungen vorliegen, wie sie aus rhodanierten Fettsäuren erhalten wurden.

Ihre Bildung wird durch die räumliche Lagerung der Fettsäure-Reste im Glycerid oder in verschiedenen Glycerid-Molekülen begünstigt. Auch schafft die Gegenwart mehrfach ungesättigter Säuren für die Molekülvergrößerung günstige Voraussetzungen, zumal reine Polymerisationsvorgänge sich ohne Zweifel nebenher abspielen. Standöle und geblasene Öle werden ja vielfach als Ausgangsmaterial benützt; sie reagieren schon mit kleinen Mengen von Schwefelchlorür leicht unter starker Viscositätserhöhung. Bei Fettsäuren der von uns benutzten Art muß die Verknüpfung der Dithianringe erst erzwungen werden. Daher konnte man aus Fettsäuren bisher keinen Faktis herstellen.

Ähnliche Ringsysteme können sich auch bei der Vulkanisation des Naturkautschuks und bei der Herstellung von Thiocol bilden:



Ölkautschuk, vulkanisierter Naturkautschuk und Thiocol treten in diesem Fall in eine gewisse Parallele, und das Thema „Dithiane als Grundlage elastischer Massen“ verlangt eine systematische Bearbeitung. Für die Faktis-Industrie ist es zunächst erstrebenswert, die vorstehend erstmals beschriebene Bildung elastischer Massen aus Fettsäuren zu einer technischen Methode auszugestalten, da auf diese Weise das Glycerin für andere Zwecke freigemacht werden kann.

Beschreibung der Versuche.

Die Bearbeiter E. Gindsberg (Dissertat. Jena 1931), W. Rottig und R. Salchow (Dissertat. Münster 1936) sind bei den einzelnen Versuchen mit G., R. und S. vermerkt.

Rhodanierung von Fettsäuren mit naszierendem Rhodan¹³⁾.

Man gibt in einen Weithalskolben, der die Fettsäuren und Ammonium- oder Kaliumrhodanid enthält, Eisessig oder ein Lösungsmittelgemisch (Eisessig-Alkohol-Äther) bis zur Lösung der Fettsäuren hinzu, so daß der Brei sich schwenken läßt. Dann wird aus einer Bürette unter ständigem Umschütteln die notwendige Menge einer 20-proz. Lösung von Brom in Eisessig zugetropft. Als bald beginnt die Abscheidung von Ammoniumbromid, und anfänglich geht die Rhodanierung glatt vor sich. Mit steigender Rhodan-Konzentration nimmt aber die exotherme Polymerisation des Rhodans zu, so daß man genötigt ist, durch Einstellen in Wasser zu kühlen. Dabei ist durch wiederholtes Schwenken dafür Sorge zu tragen, daß sich das Ammoniumbromid nicht als fester Kuchen am Boden des Gefäßes absetzt. Nach Beendigung des Zutropfens (etwa $\frac{1}{2}$ Stde. für 100 g Fettsäure) erfolgt bei 2-stdg. Stehenlassen völlige Umsetzung. Dann wird mit der 3—4-fachen Menge Wasser ausgefällt und einige Stdn. stehen gelassen. Bis hierher ist die Vorschrift allgemein anwendbar, doch sei ausdrücklich bemerkt, daß ein 50- bis 100-proz. Überschuß von Rhodan notwendig ist, um eine vollständige Rhodanierung zu erzielen.

Bei Fettsäuren, die ein festes Rhodanierungsprodukt ergeben, z. B. Elaidinsäure, wird nun der ausgefallene Niederschlag abgesaugt und zur Trennung von polymerem Rhodan mehrmals mit Alkohol ausgekocht. Die meist noch gelbe alkohol. Lösung wird mit Tierkohle erhitzt und filtriert. Aus dem Filtrat kristallisiert, gegebenenfalls nach Zugabe von etwas Wasser, die Dirhodan-elaidinsäure als weiße Krystallmasse aus. Man filtriert und wäscht zur Entfernung von Verunreinigungen mehrmals mit Petroläther nach. Ausbeute je nach Reinheit des Materials und Gründlichkeit der Aufarbeitung 60—90% d. Th.; Schmp. 79—80°.

Analog geht die Rhodanierung der Ölsäure vor sich, doch genügt infolge der größeren Reaktionsfähigkeit hier schon ein Überschuß von 10—20% Rhodan. Das Produkt ist ölig und daher schwieriger von polymerem Rhodan zu trennen. Durch Ausziehen mit Pentan gelingt es aber, eine Reinigung zu erzielen. Falls noch mehr als 3% Ölsäure vorhanden sind, muß die Rhodanierung wiederholt werden, da sich nunmehr auch das Ölsäure-dirhodanid in Pentan löst.

Molekulargewichtsbestimmung des Elaidinsäure-dirhodanids (R).

a) Kryoskopisch. 0.3467, 0.6885 g Sbst. in 21.84, 30.57 g Benzol; $\Delta = 0.122^\circ$, 0.180° .

b) Ebullioskopisch. 0.2650 g Sbst. in 21.84 g Benzol, $\Delta = 0.080^\circ$.

c) Nach Rast. 0.0505 g Sbst.: 1.0972 g Campher (kryoskop. Konst. 50¹⁴⁾: $\Delta = 6.1^\circ$.

Ber. Mol.-Gew. 398. Gef. Mol.-Gew. a) 674, 650 (Assoziation!), b) 387, c) 379.

Die rhodanierten Fettsäuren lassen sich ohne Schwierigkeiten in Salze überführen. Zur Herstellung des Natriumsalzes wurde Natriummetall mit Alkohol angeätzt,

¹³⁾ vergl. frühere Angaben H. P. Kaufmann u. E. Gindsberg, Chem. Umschau Fette Öle, Wachse, Harze **37**, 113 [1930].

¹⁴⁾ vergl. Durand, Bull. Soc. chim. France [5] **4**, 67 [1937].

mit Äther gewaschen und mit einer ätherischen Lösung des Dirhodanids übergossen. Das sich in weißen Flocken abscheidende Natriumsalz ist nach dem Filtrieren zunächst gallertartig, wandelt sich aber beim Trocknen in ein weißes Pulver um, das in Alkohol löslich ist. Zusatz von Wasser führt zur Hydrolyse, wobei sich die Dirhodan-stearinsäure in Krystallen abscheidet. Das Calciumsalz, analog dargestellt, ist in Äther löslich. Das Ammoniumsalz entsteht mit konz. Ammoniak als stark schäumende Lösung; bereits beim Einengen im Exsiccator krystallisiert aber die freie Säure wieder aus.

Zur Herstellung des Methylesters wurde die Dirhodan-stearinsäure in Alkohol gelöst, Chlorwasserstoff eingeleitet, mit Wasser versetzt, ausgeäthert und der Rückstand getrocknet. Der Methylester stellt Krystalle vom Schmp. 33.5° vor, die aus Aceton oder Methylalkohol umkrystallisierbar sind.

Eliminierung des Rhodans (G.).

Elaidinsäure-dirhodanid löste man in Eisessig, gab einen kräftigen Überschuß von Zinkstaub hinzu und erhitze 24 Stdn. am Rückflußkühler zum Sieden. Die Flüssigkeit, heiß filtriert, schied beim Erkalten Krystalle ab, die frei von Schwefel und Stickstoff waren und sich nach dem Umkrystallisieren als Elaidinsäure (Schmp. 43°) erwiesen.

Dithian-elaidinsäure (G., S.).

10 g Elaidinsäure-dirhodanid werden mit 250 ccm $n/2$ -alkohol. Kalilauge $1/2$ Stde. unter Rückfluß gekocht; die Lösung wird darauf mit Salzsäure angesäuert, gekühlt und mit Wasser gefällt und das Produkt aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute fast quantitativ. Zur Weiterverarbeitung ist die Substanz genügend rein, sie kann auch noch aus Petroläther oder Pentan umkrystallisiert werden. Schmp. 63—64°. Löslich in fast allen organischen Lösungsmitteln.

0.0356 g Sbst.: 0.0894 g CO₂, 0.0334 g H₂O. — 0.1673 g Sbst.: 0.1212 g BaSO₄.
C₃₀H₄₈O₄S₂. Ber. C 68.8, H 10.8, S 10.2. Gef. C 68.5, H 10.5, S 9.96.

Molekulargewichtsbestimmung (R.).

- Kryoskopisch. 0.2310, 0.4504 g Sbst. in 21.84 g Benzol: $\Delta = 0.087^\circ, 0.172^\circ$.
- Ebullioskopisch. 0.3380, 0.3442 g Sbst. in 7.66, 8.52 g Benzol: $\Delta = 0.182^\circ, 0.168^\circ$.
- Nach Rast. 0.0507 g Sbst. in 1.0406 g Campher (Kryosk. Konst. 50¹⁴): $\Delta = 4.0^\circ$.
Ber. Mol.-Gew. 628. Gef. Mol.-Gew. a) 630, 621, b) 633, 618, c) 609.

Die Bestimmung der Säurezahl (S.) lieferte nahezu theoretische Werte, die Jodzahl betrug 162 (ber. für 4 Mol. Brom 161.7). Salze lassen sich ohne Schwierigkeiten darstellen. Bei dem Versuch der Veresterung (G.) durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkohol. Lösung der Säure entstand ein öliges Stoff, der chlorhaltig war. Er soll noch näher untersucht werden.

Die Dithian-elaidinsäure läßt sich auch aus dem flüssigen Ölsäure-dirhodanid, aber in schlechter Ausbeute, gewinnen. Daneben entstehen ölige, schwer zu reinigende Produkte, wahrscheinlich stereoisomere Formen.

Quantitative Bestimmung der Nebenprodukte der alkalischen Spaltung des Elaidinsäure-dirhodanids (R.).

a) Cyansäure: Benutzt wurde das Verfahren von E. Milbauer¹⁵). 0.5 g Elaidinsäure-dirhodanid behandelte man in der vorher beschriebenen Weise mit Alkali und gab Kaliumbisulfat bis zur sauren Reaktion hinzu.

¹⁵) Ztschr. analyt. Chem. 42, 77 [1903].

Zur Hydrolysierung der Cyansäure kochte man $\frac{1}{2}$ Stde. am Rückflußkühler; die gleichzeitig vorhandene Rhodanwasserstoffsäure wird unter diesen Bedingungen nicht angegriffen. Nach Zusatz von Kalilauge wurde das gebildete Ammoniak in $n/_{10}$ -Salzsäure übergetrieben und mit $n/_{10}$ -Lauge zurücktitriert.

0.5 g Sbst. ergaben 0.019 g NH_3 (ber. 0.021).

Je Mol. Elaidinsäure-dirhodanid wird also 1 Mol. Cyansäure gebildet.

b) Rhodanwasserstoffsäure: 0.755 g Elaidinsäure-dirhodanid wurden in der beschriebenen Weise mit Alkali behandelt. Nach dem Abfiltrieren versetzte man einen aliquoten Teil des Filtrates mit schwefliger Säure, filtrierte von wenig gebildetem Schwefel ab und fügte Kupfersulfat-Lösung bis zur Grünfärbung hinzu. Die bei der Verseifung entstandene Cyansäure stört nicht, da beim Ansäuern der alkalischen Lösung ein Zerfall in Kohlendioxyd und Ammoniak eintritt. Nach mehrstündigem Stehenlassen sammelte man das Cuprorhodanid auf einem Sinteriegel und trocknete bei 130° .

0.755 g Sbst.: 0.2281 g CuSCN . Gef. pro Mol. 14.42 g HSCN , ber. 14.82 g.

Je Mol. Elaidinsäure-dirhodanid wird also 1 Mol. Rhodanwasserstoffsäure abgespalten.

Dithian-brassidinsäure (G., S.).

Dieser Stoff kann sowohl aus dem Dirhodanid der Brassidinsäure wie auch aus dem der Erucasäure gewonnen werden.

a) 20 g Brassidinsäure-dirhodanid löste man in heißem Alkohol und ließ die Lösung in wäßrige Natronlauge eintropfen. Nach kurzem Erwärmen auf 70° säuerte man die gelbe Lösung mit Eisessig an. Der sich ausscheidende Niederschlag wurde abfiltriert und mehrmals aus Methylalkohol umkrystallisiert. Der neue Stoff stellt schöne glänzende Krystalle vom Schmp. 70° dar, löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig. Ausb. 14 g.

b) In analoger Weise erhält man aus Erucasäure-dirhodanid das gleiche Produkt. Zur Herstellung analysenreinen Materials empfiehlt sich eine Extraktion mit Pentan im Soxhlet. Die Ausbeute wechselt und beträgt im besten Falle 70% d. Th.

Säurezahl: 151 (ber. 150.2); Jodzahl: 137.0 (ber. 135.7).

0.0360 g Sbst.: 0.0940 g CO_2 , 0.0376 g H_2O . — 0.1682 g Sbst.: 0.1044 g BaSO_4 .

$\text{C}_{44}\text{H}_{84}\text{O}_4\text{S}_2$. Ber. C 71.3, H 11.43, S 8.6. Gef. C 71.2, H 11.69, S 8.51.

Das Kaliumsalz wurde mit alkohol. Kalilauge hergestellt. Es stellt ein weißes Pulver dar. 0.2942 g Sbst.: 0.0632 g K_2SO_4 .

$\text{C}_{44}\text{H}_{82}\text{O}_4\text{S}_2\text{K}_2$. Ber. K 9.4. Gef. K 9.6.

Bleisalz: Die Dithian-brassidinsäure löste man in heißem Alkohol und versetzte mit Bleiacetat-Lösung. Das abgeschiedene Bleisalz wurde aus Benzol umkrystallisiert. 0.2346 g Sbst.: 0.0756 g PbSO_4 .

$\text{C}_{44}\text{H}_{82}\text{O}_4\text{S}_2\text{Pb}$. Ber. Pb 21.7. Gef. Pb 22.0.

Behandlung mit Jodwasserstoff reduziert den Stoff zu Behensäure:

Man erwärmt mit 70-proz. Jodwasserstoffsäure unter Zusatz von etwas Eisessig im Einschlußrohr auf 200° . Bei Aufarbeitung entsteht ein jodfreier Stoff der JZ 0, der den Schmp. 79° zeigte und als Behensäure identifiziert wurde.

Herstellung faktisartiger Stoffe aus den Dithiansäuren.

I) Mit Hilfe von Jod (S.).

6 g Dithian-elaidinsäure, frisch umkrystallisiert, wurden mit 2 g Kalilauge und 600 ccm Wasser bis zur Bildung einer klaren Lösung gekocht. Dann gab

man 15 g Kaliumbicarbonat und nach dessen Lösung 6 g Jod nach und nach unter Umrühren hinzu, erwärmte bis zur Entfärbung, kochte noch etwa 10 Min. und säuerte mit Mineralsäure kräftig an. Aus der heißen Lösung schied sich, während CO_2 entwich und überschüss. Jod frei wurde, eine schwammige Masse auf der Oberfläche ab, die beim Waschen und Auskochen mit organischen Lösungsmitteln, wie etwa Alkohol, Eisessig oder Äther, fast rein weiß wurde und im Exsiccator zu einer, dem Ölkautschuk in seinen Eigenschaften entsprechenden krümligen Masse trocknete.

Um möglichst aschefreie Präparate zu erhalten, verdünnte man die Lösung vor dem Ansäuern auf das 10-fache mit Wasser, jedoch dauerte es nunmehr längere Zeit, bis der Faktis völlig ausgefallen war. Das Freiwerden von Jod beim Ansäuern konnte durch vorzeitigen Zusatz einer hinreichenden Menge Thiosulfats verhindert werden.

a) Faktis mit 0.35% Asche.

4.909 mg Sbst.: 12.080 mg CO_2 , 4.600 mg H_2O . — 0.1050 mg Sbst.: 0.077 g BaSO_4 .
 $(\text{C}_{30}\text{H}_{64}\text{O}_4\text{S}_2)_x$. Ber. C 69.2, H 10.25, S 10.26.
 Gef. ,, 67.5, ,, 10.53, ,, 10.1.

b) Aschengehalt 0.2%.

4.916 mg Sbst.: 12.080 mg CO_2 , 4.510 mg H_2O . — 12.790 mg Sbst.: 8.140 mg BaSO_4 .
 $(\text{C}_{36}\text{H}_{64}\text{O}_4\text{S}_2)_x$. Ber. C 69.2, H 10.25, S 10.26.
 Gef. ,, 67.01, ,, 10.27, ,, 8.74.

In analoger Weise läßt sich Brassidin-dithiansäure in elastische Massen überführen. Auch hier stört bei der Analyse der auf der hohen Adsorptionswirkung des sich aus der Lösung ausscheidenden Stoffes beruhende Gehalt an anorganischen Beimengungen.

5.061 mg Sbst.: 12.830 mg CO_2 , 4.740 mg H_2O . — 0.1037 g Sbst.: 0.0642 g BaSO_4 .
 $(\text{C}_{44}\text{H}_{80}\text{O}_4\text{S}_2)_x$. Ber. C 71.89, H 11.77, S 8.69.
 Gef. ,, 69.1, ,, 10.7, ,, 8.5.

II) Darstellung über das Silbersalz (R.).

3 g Dithian-elaidinsäure wurden in wenig Alkohol gelöst und mit der berechneten Menge alkohol. Kalilauge neutralisiert. Dann fällte man mit Äther, saugte den rein weißen Niederschlag des Kaliumsalzes ab, trocknete und löste in heißem Wasser. Gab man hierzu in wenig Wasser etwas mehr Silbernitrat als der Berechnung entspricht, so fiel alsbald das Silbersalz als schwach gelblicher, flockiger Niederschlag aus. Er wurde abfiltriert und im Exsiccator getrocknet. Es sei bemerkt, daß bei der Neutralisation der Dithian-elaidinsäure mit Alkali nach Zusatz der Hälfte der berechneten Menge ein Niederschlag ausfällt, der dann wieder verschwindet. Möglicherweise handelt es sich um ein, in Alkohol lösliches, saures Salz der Säure.

0.5—1 g Silbersalz wurden in 50 ccm 5—10-proz. Salpetersäure suspendiert, worauf man bei 70—80° längere Zeit digerierte. Die Umwandlung in das Polymerisationsprodukt erkennt man an einer schwachen Verfärbung des Silbersalzes. Es ist darauf zu achten, daß das Auftreten von nitrosen Gasen vermieden wird, da sonst zähe oder schmierige Massen entstehen. Ein genauer Zeitpunkt für die Beendigung der Reaktion läßt sich nicht angeben; von Zeit zu Zeit muß geprüft werden, ob der entstandene Stoff die typischen Eigenschaften des Ölkautschuks hat (Elastizität, Quellung in Äther usw.). Meist ist die Umsetzung in etwa 4 Stdn. beendet. In der wäßrigen Lösung läßt sich mit Salzsäure reichlich Silber nachweisen. Man gießt von dem

erhaltenen Polymerisationsprodukt ab und kocht öfters mit Methylalkohol auf. Gegebenenfalls wird kurze Zeit mit 5-proz. Salpetersäure weiter behandelt, um zu erkennen, ob noch Silber abgespalten wird. Die Färbung des Produktes ist rot bis braun. Versuche, an Stelle des Silbersalzes andere Salze zu benutzen, hatten ebensowenig Erfolg wie die Verwendung anderer oxydierender Säuren an Stelle der verd. Salpetersäure.

Der Dithiansäure-Faktis stellt ein weißes bis gelbliches, krümliges und druckelastisches Pulver vor, geruchlos, nicht klebend und im Mörser zerreibbar. Letztgenannte Eigenschaft wird gestört, wenn Fettsäuren adsorbiert sind. Das Produkt ist unlöslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, beständig gegen Lichteinwirkung. Alkalien greifen nur schwer an. Farbstoffe basischen Charakters, wie Fuchsin, Methylenblau, Anilinviolett und besonders Alkaliblau werden irreversibel adsorbiert.

Bei langandauernder Behandlung mit kalter alkoholischer Lauge findet ohne äußerliche erkennbare Veränderung ein Alkaliverbrauch statt. Beim Kochen mit alkohol. Lauge entstehen Öle, die noch nicht näher untersucht wurden, während Einwirkung von Zinkstaub auf die alkalische Lösung die Dithiansäuren zurückliefert, wie folgender Versuch (S.) zeigt:

1 g Faktis aus Dithian-elaidinsäure wurde mit 200 ccm $n/2$ -alkohol. Kalilauge und 1 g Zinkstaub 1 Stde. am Rückflußkühler gekocht. Das durch Ansäuern, Ausäthern und Trocknen gewonnene Öl krystallisiert langsam und läßt auf dem Tonteller einen Rückstand, der nach dem Umkrystallisieren durch Schmp., Misch-Schmp. und JZ als Dithian-elaidinsäure identifiziert wurde.

Die Einwirkung von Brom, gelöst in Methylalkohol-Natriumbromid oder Tetrachlorkohlenstoff, geht sehr langsam vor sich; sie war nach 8 Tagen noch nicht vollendet. Das erhaltene Produkt ist ölig.

Für die Erklärung des Reaktionsverlaufes war die Messung des bei der Bildung des Dithiansäure-Faktis verbrauchten Jods von Wichtigkeit. Sie hatte folgendes Ergebnis (S.):

0.1 g Dithiansäure löste man mit 1 g Kaliumcarbonat in 200 g Wasser am Rückflußkühler. Zu der nach einigem Kochen klaren Lösung fügte man $n/10$ -Jod und kochte $1/2$ Stde. weiter. Nach dem Abkühlen säuerte man mit Salzsäure an und titrierte mit Natriumthiosulfat zurück. Die erhaltenen Werte stimmen mit einem Verbrauch von 4 Atomen Jod befriedigend überein. Damit steht auch der bei den präparativen Versuchen festgestellte Jodverbrauch in Einklang.

Die Reaktion geht in stark saurer oder stark alkalischer Lösung nicht vor sich. Die Verwendung von Carbonat- oder Acetat-Puffern erwies sich als vorteilhaft. Von Interesse ist weiter, daß die aus Ölsäure als Nebenprodukte der Dithiansäure-Herstellung erhaltenen öligen Stoffe bisher in Polymerisationsprodukte von den Eigenschaften des Faktis nicht übergeführt werden konnten (S.).

Um festzustellen, ob die Polymerisation bereits vor dem Ansäuern der mit Alkali und Jod versetzten Lösung der Dithiansäuren vor sich geht, gab man in die heiße jodierte Lösung Bariumchlorid-Lösung, saugte ab, wusch mehrmals mit Wasser und trocknete im Exsiccator. Das Reaktionsprodukt entsprach zwar nicht genau einem Bariumsalz (eingeschlossenes Carbonat), erwies sich aber als frei von Halogenen. Da überdies beim Ansäuern Dithiansäure-Faktis entstand, ist der Beweis erbracht, daß bereits in der Lösung das Polymerisationsprodukt, kolloid verteilt, vorliegt. Durch Ansäuern wird es ausgefällt. Die Verhältnisse liegen hier analog der Koagulation des Kautschuks aus Latex.

Darstellung von Dithian-elaidinsäure aus Elaidinsäure und Schwefelchlorür (S.).

10 g Elaidinsäure und 3 ccm Schwefelchlorür wurden in je 30 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst, zusammengegeben und durch Umschwenken vermischt. Man ließ über Nacht stehen, versetzte mit etwas Alkohol und verseifte durch Zugabe von alkohol. Kali. Beim Ansäuern, Ausfällen mit Wasser und Abtrennen entstand ein chlorfreies Öl, aus dessen alkohol. Lösung in Kältemischung die Dithian-elaidinsäure auskristallisierte. Sie wurde abgesaugt, durch Behandlung mit Pentan und Umkristallisieren gereinigt. Die Ausbeute betrug im besten Fall 20%. Die gleiche Reaktion ließ sich mit Brassidin- und Hucasäure unter Bildung der entsprechenden Dithiansäure durchführen, gelang aber bisher mit Ölsäure nicht.

426. Hans Paul Kaufmann, Josef Baltes und Heinz Büter: Diensynthesen auf dem Fettgebiet, V.: Die Zusammensetzung des Samenfettes von *Trichosanthes cucumeroides* (Studien auf dem Fettgebiet, 44. Mittel.).

[Aus d. Institut für Pharmazie u. chem. Technologie d. Universität Münster i. W.]
(Eingegangen am 15. November 1937.)

In Japan ist eine Cucurbitacee, *Trichosanthes cucumeroides*, heimisch, die *Karasu uri* genannt wird; sie kommt aber auch in Indien und auf Ceylon vor. Alle Teile der Pflanze, vornehmlich die Früchte in unreifem und reifem Zustande, dienen in der Eingeborenenmedizin als verdauungsfördernde Mittel. Die reifen Früchte werden außerdem als Gewürze verwendet. In den Samen ist ein Öl enthalten, das an der Luft rasch trocknet. In letzter Zeit konnte von Y. Toyama und T. Tsuchiya¹⁾ daraus eine hoch ungesättigte Säure isoliert werden, die sich als neue, stereoisomere Form der Elaeostearinsäure erwies und von ihren Entdeckern Trichosansäure genannt wurde. Diese Fettsäure scheint in der Natur nicht sehr verbreitet zu sein; sie konnte bisher nur noch im Samenöl von *Momordica charantia* nachgewiesen werden²⁾, in anderen Cucurbitaceen ist sie scheinbar nicht enthalten³⁾. Ungefähr zur gleichen Zeit wurde noch eine dritte, in der Natur vorkommende stereoisomere Form der Elaeostearinsäure im Samenöl von *Punica granatum* aufgefunden und Punicinsäure genannt⁴⁾. Von den acht möglichen Stereoisomeren der Elaeostearinsäure sind also bis heute vier bekannt.

Durch das freundliche Entgegenkommen von Hrn. Dr. O. Ritter, Kobe (Japan), der uns eine größere Menge reifer *Trichosanthes*-Früchte — vom Hamburgischen Staatsinstitut für angewandte Botanik als Früchte von *Trichosanthes cucumeroides* Maximowicz bestimmt — überließ, waren wir in der Lage, die Zusammensetzung dieses Fettes zu studieren.

¹⁾ Journ. Soc. chem. Ind. Japan (Suppl.) **38**, 185—187 B [1935].

²⁾ Y. Toyama, Journ. Soc. chem. Ind. Japan (Suppl.) **39**, 220—221 B [1936].

³⁾ Y. Toyama u. T. Tsuchiya, Journ. Soc. chem. Ind. Japan (Suppl.) **39**, 259—260 B [1936].

⁴⁾ Y. Toyama u. T. Tsuchiya, Journ. Soc. chem. Ind. Japan (Suppl.) **38**, 182—185 B [1935].