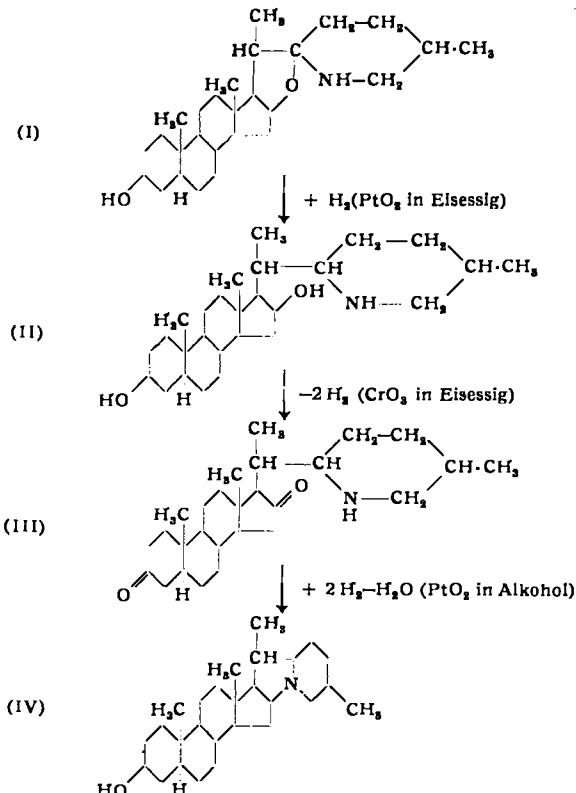


Überführung von Tomatidin in Demissidin

Von Prof. Dr. RICHARD KUHN, Dr. IRMENTRAUT LÖW und H. TRISCHMANN

Aus dem Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Heidelberg, Institut für Chemie

Tomatidin (I), das Aglykon des Alkaloidglykosids aus den Blättern von Wild-Tomaten, lässt sich auf folgendem Wege in Demissidin (IV), das Aglykon des Alkaloidglykosids einer Wild-Kartoffel (*Solanum demissum*) verwandeln:



0,40 g Dihydrotomatidin¹⁾ (II) wurden mit 0,145 g CrO_3 in 50 cm³ 95 proz. Eisessig bei 20° dehydriert. Vom erhaltenen rohen Diketon III [? (Fp 135–145°, gef. 0,99 akt. H) haben wir 0,23 g in 150 cm³ Alkohol mit 0,10 g PtO_2 hydriert. Nach 24 h waren 2,0 Mole H_2 aufgenommen. Durch Sublimation (0,001 Torr, 200–210° Badtemp.) erhielten wir 0,14 g Substanz, die nach dem Umkristallisieren aus Methanol und erneuter Hochvakuumdestillation farblose Nadeln vom Fp 214–215° (Ber. für $C_{29}H_{44}ON$: C = 81,12, H = 11,39, Gef. C = 81,12, H = 11,30) lieferte. $[\alpha]_D^{25} = + 27^\circ$ (CH_3OH). Mit Digitonin in Alkohol erfolgte Fällung. Für Demissidin aus *S. demissum* fanden wir Fp 219–220° und $[\alpha]_D^{25} + 28^\circ$ (CH_3OH). Misch-Fp 217–219°. Debye-Scherrer-Aufnahmen ohne Unterschied.

Die Acetyl-Verbindung des Demissidins aus Tomatidin (Ber. für $C_{29}H_{47}O_2N$: C = 78,86, H = 10,73; Gef. C = 78,99, H = 10,95) schmolz bei 193–194° und im Gemisch mit Acetyl demissidin aus *S. demissum* (Fp 195°) bei 194°. Auch hier waren die Röntgenspektren identisch.

Da die Konstitution des Demissidins = 5 α -Solanidan-ol (3 β) bekannt ist²⁾, ergibt sich die Richtigkeit der von uns³⁾ vorgeschlagenen Tomatidin-Formel I auch in Bezug auf die C-Atome des N-haltigen Ringes, die wir beim Abbau zum Tigogeninlacton nicht erfaßt hatten. Ungesichert ist nur noch die sterische Anordnung am Spiranten-Kohlenstoffatom. Aufeinanderfolgende Hydrierungen und Dehydrierungen, wie sie zur Überführung des Tomatidins in Demissidin angewandt wurden, erscheinen unter pflanzenphysiologischen Bedingungen denkbar und finden vielleicht bei der Synthese dieser Alkaloidglykoside in Tomaten- und Kartoffelpflanzen statt.

Eingegangen am 2. Juli 1952 [Z 38]

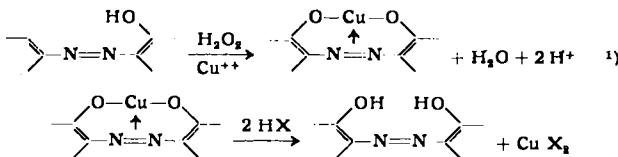
¹⁾ R. Kuhn, I. Löw, H. Trischmann *Chem. Ber.* 85, 416 [1952].
²⁾ R. Kuhn u. I. Löw. *Chem. Ber.* 80, 406 [1947]; V. Pretog u. S. Szpligaj, *Helv. Chim. Acta* 27, 390 [1944]; F. C. Uhle u. W. A. Jacobs, *J. biol. Chemistry* 160, 243 [1945]; zur Nomenklatur vgl. *Helv. Chim. Acta* 34, 1693 NB [1951].

Die oxydierende Kupferung von o-Oxy-Azofarbstoffen

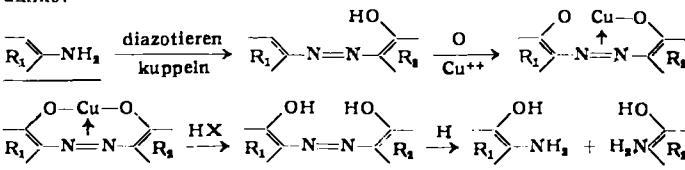
Ein neues Verfahren zur Einführung von Oxy-Gruppen in die ortho-Stellung von aromatischen Azoverbindungen bzw. Aminen

Von Dr. H. PFEITZNER, BASF, Ludwigshafen/Rh.

Im deutschen Patent 807289 vom 2. 10. 1948 (Anmelderin: BASF, Erfinder: Dr. H. Pfeitzner, Dr. H. Merkel) wird ein Verfahren zur Herstellung von kupfer-haltigen o,o'-Dioxy-Azofarbstoffen beschrieben, bei dem als Ausgangsverbindungen o-Mono-oxy-Azofarbstoffe verwendet werden. Von diesen ausgehend, gelangt man in erstaunlich glattem Reaktionsablauf durch die Einwirkung von Oxydationsmitteln, wie z. B. Wasserstoffsuperoxyd, in Gegenwart von Kupfersalzen – vorzugsweise in schwachsaurerem Medium – zu den entspr. Kupferkomplexen von o,o'-Dioxy-Azofarbstoffen, die sich durch Einwirkung von Mineralsäuren oder Natriumsulfid leicht in die kupfer-freien o,o'-Dioxy-Azoverbindungen überführen lassen. Die Reaktion lässt sich durch folgende Formelbilder kurz wiedergeben:



In der Chemie der metallisierbaren und metallhaltigen Azofarbstoffe (Chromierfarbstoffe, Palatinecht- bzw. Neolanfarbstoffe u.v.a.) spielen die o,o'-Dioxy-Azofarbstoffe die weitaus wichtigste Rolle⁴⁾. Unter diesen Umständen kommt dem neuen Verfahren eine große technische Bedeutung zu, ermöglicht es doch auf einem völlig neuartigen Wege – ausgehend von einfachen aromatischen Aminen – zu Verbindungen zu gelangen, die bisher nur über o-Aminophenole oder o-Aminoanisole zugänglich waren. In vielen Fällen lassen sich nach dem neuen Verfahren o,o'-Dioxy-Azoverbindungen aufbauen, die auf anderem Wege gar nicht oder nur schwierig zu erhalten sind. Auch für die Herstellung bestimmter, auf andere Weise schwer herstellbarer o-Aminophenole eröffnet das Verfahren der oxydierenden Kupferung neue Möglichkeiten. Die reduktive Aufspaltung der nach ihm erhältlichen o,o'-Dioxy-Azoverbindungen führt zu den o-Oxy-Derivaten der Ausgangsamine:



Das neue Verfahren der oxydierenden Kupferung, das auf einfache Weise die Einführung aromatisch gebundener Hydroxylgruppen in ortho-Stellung zu einer Azo- bzw. Amino-Gruppe ermöglicht, geht auf Untersuchungen zurück, die bereits 1946 im Azofarbenlaboratorium der BASF ausgeführt wurden. Es hat inzwischen Eingang in die Technik gefunden und läßt interessante Weiterentwicklungen möglich erscheinen.

Eingeg. am 4. Juni 1952 [Z 30]

Über Kondensationsprodukte von 4-Fluor-3-nitrobenzoësäure mit Aminosäuren und Aminen

Von Prof. Dr. F. MICHEEL und Dipl.-Chem. K. WEICHHRODT, Münster

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Münster

Die ausgezeichnete Verwendungsmöglichkeit von 4-Fluor-1,3-dinitro-benzol zur Kondensation mit Aminosäuren⁵⁾ legte es nahe, ähnliche Umsetzungen mit 4-Fluor-3-nitro-benzoesäure-äthylester (I) durchzuführen, da vom Fluor-Atom in diesem Molekül eine ähnliche Reaktionsfähigkeit zu erwarten war. Eine soeben erschienene Mitteilung von R. W. und A. D. Holley⁶⁾ über die Verwendung von 4-Fluor-3-nitro-benzoesäure-methylester zum Abbau von Peptiden veranlaßt uns, über eigene, vor einiger Zeit

¹⁾ Die durch den Pfeil symbolisierte Nebenvalenzbindung geht von einem der beiden Azobrückens-Stickstoffatome aus, wodurch zwei ortho-kondensierte Nebenvalenzringe entstehen (ein 5er- und ein 6er-Ring).

²⁾ Vgl. H. Pfeitzner, diese Ztschr. 62, 242–246 [1950].

³⁾ Sanger, Biochemistry. J. 39, 507 [1945].

⁴⁾ J. Amer. Chem. Soc. 74, 1110 [1952].

begonnene Versuche kurz zu berichten. Es setzt sich schnell mit Amino-Gruppen von Aminosäuren und aromatischen Aminen um. Histidin und Lysin reagieren mit zwei Molekülen I. Beim Lysin wurde auch ein Mono-Derivat erhalten. Wir geben die Daten folgender von uns dargestellter Stoffe an:

N-(2-Nitro-4-carbäthoxyphenyl)-D,L-alanin, Fp 152°. C₁₂H₁₄O₈ (282,2). Ber. C 51,06 H 4,96 N 9,93; gef. C 51,05 H 5,07 N 10,16.

Bis- α, ϵ -N-(2-nitro-4-carboxy-phenyl)-D,L-lysin, Fp 142°. C₂₀H₂₀O₁₀N₄ (476,4). Ber. C 50,41 H 4,22 N 11,78; gef. C 50,81 H 4,89 N 11,89.

ϵ -(N-(2-nitro-4-carboxyphenyl)-D,L-lysin, Fp 240°. C₁₃H₁₇O₆N₃ (311,3). Ber. C 50,30 H 5,48 N 13,50; gef. C 50,30 H 6,40 N 13,62.

Bis-(N-(2-nitro-4-carbäthoxyphenyl)-L-histidin, Fp 120-122°. C₂₄H₂₈O₁₀N (541,4). Ber. C 53,24 H 4,25 N 12,95; gef. C 52,37 H 4,26 N 13,62.

N-(2-Nitro-4-carbäthoxyphenyl)-L-tyrosin, Fp 75°. C₁₈H₁₈O₇N₂ (374,3). Ber. C 56,83 H 4,86 N 7,49; gef. C 57,11 H 4,17 N 7,46.

Eine ausführliche Veröffentlichung erfolgt später.

Die Versuche werden in verschiedenen Richtungen fortgesetzt.

Eingegangen am 18. Juni 1952 [Z 33]

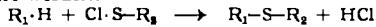
Einführung von Alkylschwefel-Gruppen in organische Verbindungen

durch Kondensations- oder Anlagerungs-Reaktionen mit Alkylschwefelchloriden oder Chloralkylschwefelchloriden.

Von Prof. Dr. H. BRINTZINGER, M. LANGHECK, Dipl.-Chem. H. SCHMAHL und Dipl.-Chem. H. ELLWANGER

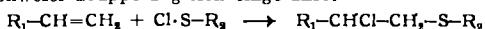
Aus dem Forschungsinstitut für Pigmente und Lacke, Stuttgart

Die von H. Brintzinger und Mitarbeitern¹⁾ erstmals dargestellten Verbindungen Methylschwefelchlorid, CH₃-S-Cl, und Äthylschwefelchlorid, C₂H₅-S-Cl, sind außerordentlich reaktionsfähig. In Verbindungen mit einem oder mehreren beweglichen Wasserstoff-Atomen können mit ihnen, unter Chlorwasserstoff-Abspaltung, eine oder mehrere CH₃-S- bzw. C₂H₅-S-Gruppen eingeführt werden:



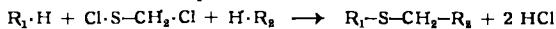
Bei weniger beweglichen Wasserstoffatomen ist die Reaktion durch die Zugabe von Friedel-Crafts-Katalysatoren oft noch möglich. Somit wird eine Fülle neuer schwefel-haltiger Verbindungen zugänglich.

Durch Anlagerung von Alkylschwefelchloriden an Doppel- oder Dreifachbindungen werden Chlor und die betreffende Alkylschwefel-Gruppe zugleich eingeführt:



Durch nachträgliche Wiederabspaltung von Chlorwasserstoff kann die Doppelbindung wieder hergestellt werden.

Die Verknüpfung zweier Moleküle mit einem beweglichen Wasserstoff-Atom durch eine -S-CH₂- oder eine -S-CH(CH₃)-Gruppe ist dadurch möglich, daß man Chlormethyl-schwefelchlorid oder α -Chloräthyl-schwefelchlorid anwendet:



R₁ kann gleich R₂ sein.

Die so einfache Möglichkeit der Einführung von Schwefel-alkyl-Gruppen, d. h. der Bildung von Thioäthern, sowie der Verknüpfung zweier Moleküle durch -S-R-Brücken, führt zu einer großen Zahl von Synthesen neuer Verbindungen, die nicht nur wissenschaftlich, sondern auch für die Herstellung von Farbstoffen, Pigmenten, Pharmazeutika u. a. von Bedeutung sind.

Wir behalten uns das angeschnittene Arbeitsgebiet vor.

Eingegangen am 25. Juni 1952 [Z 35]

Neue Wege zur Darstellung makromolekularer Verbindungen

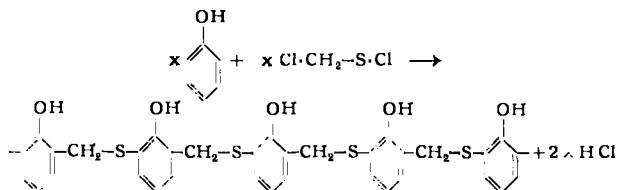
Von Prof. Dr. H. BRINTZINGER, Dipl.-Chem. H. ELLWANGER und Dipl.-Chem. H. SCHMAHL

Aus dem Forschungsinstitut für Pigmente und Lacke, Stuttgart

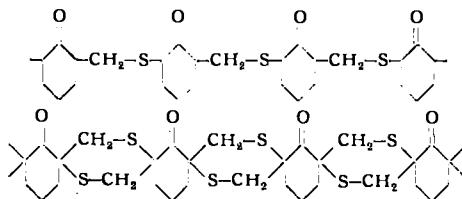
I. Polykondensationsreaktionen. Das erstmalig von H. Brintzinger und Mitarbeitern¹⁾ dargestellte reaktionsfreudige Chlormethylschwefelchlorid ermöglicht Polykondensationen zu Makromolekülen, wenn es mit Verbindungen zusammengebracht wird, die zwei oder mehr bewegliche Wasserstoffatome besitzen. Entweder von selbst oder nach Zugabe eines Friedel-Crafts-Katalysators spaltet sich HCl ab, wobei beide Chlor-Atome reagieren, so daß sich durch die zwischen den Molekülen entstehen -CH₂--S-Brücken entweder linearpolykondensierte oder dreidimensional polykondensierte Makromoleküle bilden.

¹⁾ Chem. Ber. 83, 87 [1950]; 85, 338 [1952].

Mit Phenol und phenol-artigen Verbindungen ergeben sich so unter HCl-Abspaltung je nach den Ausgangsverbindungen und Arbeitsbedingungen filmbildende, weiche bis spröde dunkle Harze. Es darf sich hierbei folgende Polykondensation vollziehen:

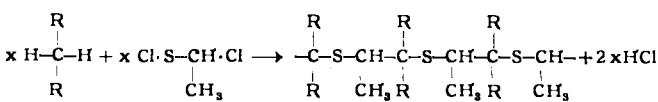


Mit Cyclohexanon, das zwei reaktionsfähige Stellen mit vier aktivierten Wasserstoff-Atomen in o-Stellung zur Keto-Gruppe besitzt, setzt sich Chlormethylschwefelchlorid unter stürmischer HCl-Entwicklung um, wobei sich ein rotes, in chlorierten Kohlenwasserstoffen gut lösliches, filmbildendes, thermoplastisches Harz bildet. Es ist je nach den Molverhältnissen der Reaktionspartner verschiedenartig gebaut, und zwar sind zahlreiche Cyclohexanon-Gruppen entweder durch je eine oder durch je zwei Methylen-Schwefel-Brücken verbunden:



Ähnlich konnten viele weitere Polykondensationsprodukte hergestellt werden, über die später zusammenfassend berichtet werden wird.

Auch mit anderen Chloralkylschwefelchloriden, z. B. α -Chloräthyl-schwefelchlorid sind entsprechend polykondensierte Makromoleküle erhältlich. So erhält man je nach den Versuchsbedingungen mit Cyclohexanon ein Weich- bzw. ein Hartharz, ferner Harze mit Phenol und anderen phenol-artigen Verbindungen, mit Thiocarbonilid und vielen anderen. Reaktionstypen dieser Art sind z.B.



II. Polymerisationsreaktionen. α -Chloräthyl-schwefelchlorid vermag auch, wie wir fanden, in sehr vielen Fällen die Bildung von Makromolekülen durch Polymerisation herbeizuführen. Dies ist der Fall, wenn es nur mit dem am Schwefel stehenden Chlor-Atom zunächst entweder unter Anlagerung an eine Doppelbindung oder unter HCl-Abspaltung mit einem beweglichen Wasserstoff-Atom der reagierenden Komponente in Reaktion tritt. Aus der angelagerten -S-CHCl-CH₂-Gruppe spaltet sich leicht HCl ab, wodurch eine sehr polymerisationsfreudige -S-CH=CH₂-Gruppe entsteht. Wurde derart nur eine Vinylthioäther-Gruppe eingeführt, so entstehten durch die Polymerisation linearpolymerische, thermoplastische, in organischen Lösungsmitteln lösliche Kunstharze. Zwei oder mehr Vinylthioäther-Gruppen in einer Molekel — wir konnten schon bis zu sechs solcher Gruppen einführen — ergeben unlösliche und nicht mehr thermoplastische Polymerisate.

- a) $R-CH=CH_2 + Cl \cdot S \cdot CHCl-CH_3 \longrightarrow R-CHCl-CH_2-S-CHCl-CH_3 \xrightarrow{-HCl} R-CHCl-CH_2-S-CH=CH_2 \longrightarrow$ Polymerisat
bzw. $\downarrow -HCl$
 $R-CH=CH-S-CH=CH_2 \longrightarrow$ Polymerisat.
- b) $RH + Cl \cdot S \cdot CHCl-CH_3 \xrightarrow{-HCl} R-S-CHCl-CH_3 \xrightarrow{-HCl} R-S-CH=CH_2 \longrightarrow$ Polymerisat
- c) $HRH + 2Cl \cdot S \cdot CHCl-CH_3 \xrightarrow{-2HCl} CH_3-CHCl-S-R-S-CHCl-CH_3 \xrightarrow{-2HCl} CH_2=CH-S-R-S-CH=CH_2 \longrightarrow$ Polymerisat

III. Polyadditionsreaktionen. Die Anlagerung der Cl · S-R-Gruppe an Doppel- oder Dreifachbindungen legt den Gedanken nahe, Makromoleküle durch Polyaddition von Alkyldischwefelchloriden des Typs Cl · S-R-S · Cl an Verbindungen mit Dreifachbindungen, z. B. an Acetylen oder Dichloracetylen, bzw. an Verbindungen mit zwei oder mehr Doppelbindungen zu erzeugen.

Wir behalten uns das Arbeitsgebiet der Herstellung von Kunstharzen mit Hilfe von bifunktionellen organischen Schwefelchloriden ausdrücklich vor.

Eingeg. am 25. Juni 1952 [Z 36]