

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]

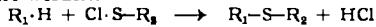
Einführung von Alkylschwefel-Gruppen in organische Verbindungen

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

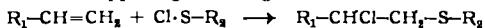
Aus dem Forschungsinstitut für Pigmente und Lacke, Stuttgart

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:



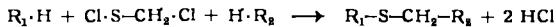
Bei weniger beweglichen Wasserstoffatomen ist die Reaktion durch die Zugabe von Friedel-Crafts-Katalysatoren oft noch möglich. Somit wird eine Fülle neuer schwefel-haltiger Verbindungen zugänglich.

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

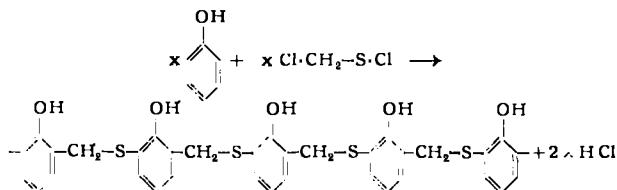
Von Prof. Dr. H. BRINTZINGER, Dipl.-Chem. H. ELLWANGER und Dipl.-Chem. H. SCHMAHL

Aus dem Forschungsinstitut für Pigmente und Lacke, Stuttgart

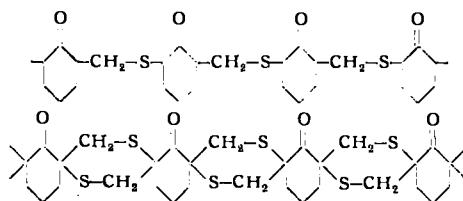
I. Polykondensationsreaktionen. Das erstmalig von H. Brintzinger und Mitarbeitern¹⁾ dargestellte reaktionsfreudige Chlormethylschwefelchlorid ermöglicht Polykondensationen zu Makromolekülen, wenn es mit Verbindungen zusammengebracht wird, die zwei oder mehr bewegliche Wasserstoffatome besitzen. Entweder 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:

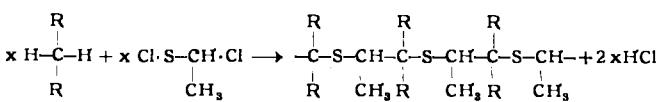


Mit Cyclohexanon, das zwei reaktionsfähige Stellen mit vier aktivierten Wasserstoff-Atomen in o-Stellung zur Keto-Gruppe besitzt, setzt sich Chlormethylschwefelchlorid unter stürmischer HCl-Entwicklung um, wobei sich ein rotes, in chlorierten Kohlenwasserstoffen gut lösliches, filmbildendes, thermoplastisches 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]