

und Wasser, Umkristallisieren des Benzolrückstandes aus Eisessig. Schmp. 187 bis 188° (Bräunung) für sich oder im Gemisch mit einem nach *Badger* und *Cook*<sup>8</sup> aus 10-Brom-1,2-benzanthracen dargestellten Vergleichspräparat von sichergestellter Struktur.

$C_{19}H_{11}N$  (253,19). Ber. C 90,09, H 4,38, N 5,53.

Gef. C 89,8, H 4,2, N 5,6.

*9,10-Dichlor-1,2-benzanthracen*.<sup>1</sup> Hellgelbe Nadeln aus Alkohol. Löslichkeitsverhältnisse ähnlich wie bei 10-Chlor-1,2-benzanthracen. Schmp. 132 bis 132,5° (aus Alkohol). Wir haben auch eine bei etwa 127° schmelzende Modifikation beobachtet.

$C_{18}H_{10}Cl_2$  (297,17). Ber. C 72,75, H 3,39, Cl 23,86.

Gef. C 72,5, H 3,5, Cl 23,6, 23,9.

## Zur Bromierung der Ligninsulfosäure und ihrer Modellssubstanzen.

(Kurze Mitteilung.)

Von

**K. Kratzl.**

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 31. Mai 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 6. Juni 1949.)

In den vorangegangenen Arbeiten<sup>1</sup> wurden sowohl bei Ligninsulfosäure als auch bei verschiedenen Modellssubstanzen nach Bromierung in  $CHCl_3$  unter Wasserausschluß Di- und Tribromacetaldehyd isoliert. Bei alkalischer Behandlung der rohen Bromierungsprodukte konnte Bromoform<sup>2</sup> erhalten werden. In neuen Versuchen haben wir auch noch Dibromacetaldehyddiäthylacetal nachweisen können. Vor allem der letzte Befund ließ Zweifel aufkommen, ob diese Produkte überhaupt aus dem Lignin bzw. den Modellssubstanzen stammen, da eine Äthyl- bzw. Äthoxylgruppe in keiner der Verbindungen vorhanden ist. Da wir außerdem in sorgfältig gereinigtem, von Alkohol befreitem Chloroform vom Schmp. — 65,1° (Lit.-Schmp. — 63,5°) bromierten und — wie in der letzten Arbeit<sup>3</sup> angegeben — die Versuche sich schlecht reproduzieren ließen, lag der Gedanke nahe, daß ein anderer Einfluß die Bildung

<sup>1</sup> K. Kratzl, Ch. Heck-Bleckmann und K. Osterberger, Mh. Chem. 80, 271 (1949). — K. Kratzl, Mh. Chem. 78, 173 (1948); Österr. Chemiker-Ztg. 49, 143 (1948).

<sup>2</sup> K. Kratzl und Ch. Bleckmann, Mh. Chem. 76, 185 (1946).

<sup>3</sup> K. Kratzl, Ch. Heck-Bleckmann und K. Osterberger, Mh. Chem. 80, 272 (1949).

und Reproduzierbarkeit dieser, die bisherigen Grenzen der Haloformreaktion überschreitenden Resultate bedingt.

Dieser störende Einfluß konnte nun dahin aufgeklärt werden, daß immer dort, wo in Chloroform unlösliche Produkte vorhanden sind, diese nach Filtration bei Zimmertemperatur mit wenig Äther ausgewaschen wurden. Die Lösung, die  $\text{CHCl}_3$  und etwas Äther sowie überschüssiges Brom und  $\text{HBr}$  enthält, wurde bei Zimmertemperatur im Vakuum eingeeengt, wobei eine — unseres Wissens bei diesen Bedingungen noch nicht beobachtete — Reaktion, nämlich die Spaltung und offenbar teilweise Bromierung des Diäthyläthers einsetzt. Hierbei bilden sich auch Spaltprodukte, die beim Abdestillieren des  $\text{CHCl}_3$  mit übergehen; denn nach der üblichen Reinigung des abdestillierten  $\text{CHCl}_3$  durch Ausschütteln mit  $\text{NaHSO}_3$ , konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$ , wobei das Chloroform wiederum bis zum Schmp. —  $64,7^\circ$  gereinigt wurde, konnte durch nochmalige Behandlung mit überschüssigem Brom daraus erneut Dibromacetaldehyddiäthylacetal isoliert werden. Über dessen Nachweis und anderer Acetale werden wir später berichten. Trotz der starken Verdünnung des Äthers mit Chloroform wird somit schon bei Zimmertemperatur Di- und Tribromacetaldehyd sowie das Dibromacetaldehyddiäthylacetal innerhalb kurzer Zeit gebildet.

Somit beruhen die bisherigen Schlüsse, bei welchen aus den isolierten bromhaltigen Aldehyden, Acetalen bzw. Bromoform auf eine Aldehydabspaltung aus Ligninsulfosäure bzw. ihren Modells-substanzen geschlossen wurde, auf einem experimentellen Irrtum und müssen zurückgezogen werden. Die anderen Resultate der Bromierung, z. B. Isolierung und Identifizierung der bromierten Phenylpropankörper, bleiben aufrecht.

Aus Ligninsulfosäure sowie aus ihren alkalischen Hydrolyseprodukten und auch aus Zimtaldehyd und Zimtaldehydhydro-sulfosäure konnten im Chloroform bei strengem Ausschluß von Äther bisher *keine* bromierten Acetaldehyde erhalten werden. In wäßriger Lösung hingegen wird, wie *K. Schwabe*<sup>4</sup> in neuester Zeit berichtete, durch elektrolitische Chlorierung der Ligninsulfosäure Di- und Trichloracetaldehyd gebildet. Bei alkalischer Halogenierung wurde  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CHJ}_3$  und  $\text{CBr}_4$  erhalten.<sup>5</sup>

Der von uns erbrachte Nachweis des Vorkommens einer polymeren Koniferylaldehydhydro-sulfosäure<sup>1</sup> in der Ligninsulfosäure, der vorzugsweise auf deren *alkalischen* Hydrolyse zu Vanillin und Acetaldehyd beruht, wird durch diese Tatsachen nicht beeinflusst.

<sup>4</sup> Privatmitteilung.

<sup>5</sup> *E. E. Harris, E. C. Sherrard und R. L. Mitchell*, J. Amer. chem. Soc. **56**, 889 (1934). — *A. W. Walde und R. M. Hixon*, J. Amer. chem. Soc. **56**, 2656 (1934).