

schriften von v. Pechmann und Baltzer²⁸⁾. Besondere Schwierigkeiten machte die Reindarstellung des β -Pyridons. Wir haben durch geringe Abänderung eines von der I. G. Farbenindustrie angegebenen Patentes für die Sulfurierung von Pikolin²⁹⁾ gute Ausbeuten von β -Pyridinsulfonsäure erhalten und dieses dann mit Ätzkali umgesetzt. Nach mehrfachem Umkristallisieren unter Verwendung von Tierkohle zeigte es optische Konstanz.

Das *N*-Methyl- γ -pyridon war sehr schwer rein zu erhalten. Trotz mehrfacher Destillation im Hochvakuum und 8-maligen Umkristallisieren mit Tierkohle hatte es ein Vorband bei ungefähr 3200 Å ($\log \epsilon = 1.80$), das sich nur sehr wenig in seiner Extinktion nach den üblichen Reinigungsmethoden erniedrigen ließ. Auch das Absorptionsspektrum des *N*-Methyl- γ -pyridons von Riegel und Reinhard²¹⁾ zeigt dieses Vorband. Wir haben es aber durch weitere Reinigungsmethoden zum Verschwinden gebracht, so daß an einer Verunreinigung des Präparates, das Riegel und Reinhard benutzten, nicht zu zweifeln ist.

187. Anton von Wacek, Karl Kratzl und André von Bézard:
Über die Synthese von Modellsubstanzen für die Ligninsulfonsäuren.
Synthese von α -Phenyl-aceton- α -sulfonsäure und Propioveratron-
 α -sulfonsäure.

[Aus d. I. Chem. Laborat. d. Universität Wien, Organ. Abteil. u. Abteil. für Chemie d. Holzes.]

(Eingegangen am 30. September 1942.)

Nach den Arbeiten der letzten Jahre, besonders von K. Freudenberg sowie von H. Hibbert und deren Mitarbeitern, sind als monomere Bausteine des Lignins mit größter Wahrscheinlichkeit Derivate des Phenylpropans anzunehmen, die in der Seitenkette noch Hydroxyl- bzw. Carbonylgruppen enthalten. Beim Sulfitaufschluß des Holzes entstehen aus dem Lignin unter Eintritt von Sulfogruppen wasserlösliche Produkte, die Ligninsulfosäuren, über deren Konstitution man noch im Unklaren ist, da es bisher nicht gelungen ist, eine definierte Sulfosäure aus Sulfitablaugen zu isolieren. Zweifellos liegt, wie aus den in jüngster Zeit angestellten, ausführlichen Untersuchungen von K. Schwabe und L. Hasner¹⁾ jetzt mit Sicherheit hervorgeht, ein sehr schwer aufteilbares Gemisch verschieden hochmolekularer Sulfosäuren vor. Über den Mechanismus der Sulfitierung sind verschiedene Anschaubungen entwickelt worden²⁾. Am meisten Wahrscheinlichkeit haben diejenigen für sich, die einen Eintritt der Sulfogruppe in die Seitenkette annehmen, da aus Ligninsulfosäuren der Sulfitablaugung bei alkalischer Oxydation unter Eliminierung der Sulfogruppe Vanillin gebildet wird, und zwar, wie besonders K. Freudenberg mit seinen Mitarbeitern³⁾ bei Oxydation mit Nitrobenzol oder in Gegenwart von Katalysatoren nachweisen konnte, in ungefähr gleicher Menge, wie bei Oxydation des Lignins im Holz direkt. Für einen solchen Sulfitierungsvorgang konnten auch an Modellsubstanzen

²⁸⁾ B. **24**, 3148 [1891]. ²⁹⁾ C. **1930** II, 2576.

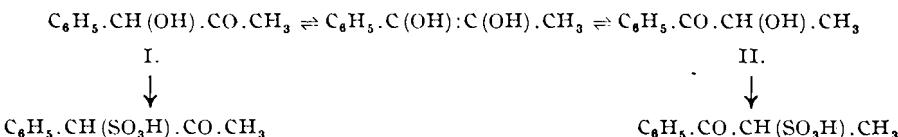
¹⁾ Cellulosechem., **20**, 61 [1942].

²⁾ Vergl. dazu E. Hägglund, Holzchemie, 2. Aufl., Akad. Verl.-Ges. m. b. H., Leipzig 1939, S. 145 usw.

³⁾ K. Freudenberg, W. Lautsch u. K. Engler, B. **73**, 167 [1940].

Beispiele erbracht werden. So zeigte B. Holmberg⁴⁾ am Phenäethylalkohol, daß sekundäre Hydroxylgruppen, die einem Benzolkern benachbart sind, unter den Bedingungen des Sulfitaufschlusses direkt gegen die Sulfogruppe ausgetauscht werden. Andererseits zeigte K. Freudenberg⁵⁾ an der Erdtmannschen Säure, daß ein durch Kondensation des Bausteins zum Dimeren entstandener Furanring unter Bildung einer derartigen Sulfonsäure gesprengt wird.

Schließlich hatte schon P. Klason eine Anlagerung von Schwefliger Säure an die Doppelbindung des als monomeren Ligninbaustein vermuteten Coniferylaldehyds angenommen, und E. Hägglund⁶⁾ hatte daher das hydrozimtaldehyd-sulfonsaure Barium als Modellsubstanz für Ligninsulfosäuren herangezogen. Nach Auffindung des α -Oxy-propioveratrons als Ligninbaustein durch H. Hibbert wären aber zumindest teilweise Sulfosäuren zu erwarten, die die Carbonylgruppe in der Seitenkette nicht endständig enthalten, sondern sich von einem Keton ableiten bzw. aus einem Oxyketon entstanden sind. Bei der Tautomeriemöglichkeit dieser Oxyketone⁷⁾ könnten Sulfosäuren der Form I (Derivate des Phenylacetons) oder der Form II (Derivate des Propiophenons) erhalten werden.



Sulfosäuren dieser Art sind bisher nicht hergestellt worden. Wir haben als Modellsubstanzen einerseits die α -Phenyl-aceton- α -sulfosäure und andererseits die Propioveratron- α -sulfosäure synthetisiert und beschreiben im folgenden neben diesen Stoffen einige im Zusammenhang damit erhältene andere Derivate mit schwefelhaltigen Gruppen.

Nachdem uns der direkte Austausch von Halogen gegen die Sulfogruppe beim Phenylaceton zuerst nicht gelang bzw. die Abtrennung der Natriumsalze der erwarteten Sulfosäure Schwierigkeiten machte, versuchten wir durch Oxydation von schwefelhaltigen Derivaten zu der gewünschten Säure bzw. durch Behandlung solcher Derivate mit Chlor in wäßriger Suspension zum Sulfochlorid zu gelangen. Von diesem aus wären uns die Sulfosäure bzw. auch andere seiner Abkömmlinge leicht zugänglich gewesen.

Leicht und glatt verläuft die Umsetzung des α -Brom- α -phenyl-acetons zur entsprechenden Rhodanverbindung. Dieses ist ein aus Petroläther umkristallisierbarer, farbloser Stoff vom Schmp. 51—52°. Oxydationsversuche unter den verschiedensten Bedingungen führten aber nicht zur gesuchten Säure, sondern meist unter Aboxydation der Seitenkette zu Benzoësäure.

Da wir vermuteten, daß sich die Mercaptogruppe unter Erhaltung der Seitenkette leichter zur Sulfogruppe oxydieren läßt, stellten wir dann das

⁴⁾ Svensk. kem. Tidskr. **57**, 257 [1935]; **58**, 207 [1936].

⁵⁾ K. Freudenberg, M. Meister u. E. Flickinger, B. **70**, 506 [1937]; Papierfabrikant **1937**, Jahresber., S. 84.

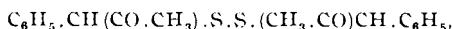
⁶⁾ Cellulosechem. **6**, 29 [1925].

⁷⁾ C. Neuberg u. H. Ohle, Biochem. Ztschr. **127**, 327 [1922]; **128**, 610 [1922]; A. B. Cramer, M. I. Hunter u. H. Hibbert, Journ. Amer. chem. Soc. **61**, 512 [1939].

Mercaptan $C_6H_5 \cdot CH(SH) \cdot CO \cdot CH_3$ her. Das α -Brom- α -phenyl-aceton setzt sich mit KHS in alkoholischer Lösung ebenfalls sofort um. Das nach Aufarbeitung erhaltene Öl lässt sich aber nicht unzersetzt destillieren und schied bei mehrmaligem Umfällen aus alkalischer Lösung immer wieder Schwefel ab. Nach seinem ganzen Verhalten ist es ein mit viel Polysulfiden verunreinigtes Mercaptan, dessen Reinigung uns auch über die Quecksilberverbindung nicht gelang. Zur Vermeidung der unerwünschten Polysulfide haben z. B. M. Gehrke und W. Kohler⁸⁾ und besonders B. Sjöberg⁹⁾ in ähnlichen Fällen den Weg über in der Mercaptangruppe acylierte Derivate eingeschlagen. Diese sind durch Umsetzung von Halogeniden mit den Kaliumsalzen von Thiosäuren leicht erhältlich. Wir stellten das Acetat und das Benzoat des α -Mercapto- α -phenyl-acetons her; beide krystallisierten. Aus dem alkalisch leicht verseifbaren Acetat lässt sich das Mercaptan als krystalline Verbindung vom Schmp. 108—110° gewinnen. Es ist recht empfindlich und zerstetzt sich auch bei der Destillation. Die sehr schön krystallisierende Quecksilberverbindung schmilzt bei 124—126°.

B. Johnson¹⁰⁾ und seine Mitarbeiter haben in den letzten Jahren aus einer Reihe von schwefelhaltigen Verbindungen durch Einwirkung von Chlor in wäßriger Suspension die entsprechenden Sulfochloride hergestellt. Wir behandelten das Rhodan-phenyl-aceton auf diese Weise bei verschiedenen Temperaturen, Rührgeschwindigkeiten usw., erhielten aber kein Sulfochlorid, sondern teils ein etwas unreines Chlorphenylaceton, teils ein krystallisiertes Produkt vom Schmp. 56.5°, das mit Phenylacetonerhodanid (Schmp. 51—52°) eine starke Schmelzpunktserniedrigung gab. Es ist schwefel- und chlorhaltig und erwies sich als Chlorphenylacetonrhodanid. Auch bei der Chlorbehandlung des α -Acetylmercapto- α -phenyl-acetons erhielten wir teils ein Monochlor-phenyl-aceton, teils unreines Dichlor-phenyl-aceton. Das zweite Chlor sitzt ebenfalls in der Seitenkette, da bei Oxydation Benzoesäure erhalten wird. Auch beim Benzylrhodanid fand Johnson z. Tl. immer Substitution der Rhodangruppe durch Chlor, doch kann diese Reaktion hier weitgehend unterdrückt werden. Sitzt die Rhodangruppe an einem sekundären Kohlenstoffatom, wie beim [α -Rhodan-propyl]-benzol $C_6H_5 \cdot CH(SCN)CH_2 \cdot CH_3$, so konnten wir unter gleichen Bedingungen praktisch den gesamten Schwefel in der wäßrigen Lösung als Schwefelsäure nachweisen und erhielten [α -Chlor-propyl]-benzol. Ebenso sind Substituenten bzw. das zweite Wasserstoffatom in der Methyengruppe des Phenylacetons offenbar so beweglich, daß leichter Eliminierung und Substitution als Oxydation zum Sulfochlorid eintreten.

S. F. Birch und W. S. Norris¹¹⁾ haben die im Erdöl enthaltenen Sulfide mit Natriumhypochlorit zu den Sulfinsäuren oxydiert. Wir haben in dieser Weise das Mercaptan und auch seine Acetylverbindung behandelt. Wir erhielten teilweise das Disulfid



teilweise aber aus der wäßrigen Lösung in absolutem Alkohol lösliche Natriumsalze, die mit Benzylthiuroniumhydrochlorid krystalline Fällungen ergaben.

⁸⁾ B. 64, 2696 [1931].

⁹⁾ B. 74, 64 [1941]; 75, 13 [1942].

¹⁰⁾ B. Johnson u. J. Douglas, Journ. Amer. chem. Soc. 61, 2548 [1939].

¹¹⁾ Journ. chem. Soc. London 127, 1934 [1925].

Wir bekamen aber bei verschiedenen Ansätzen Benzylthiuroniumsalze von verschiedenen Schmelzpunkten, da offenbar Gemische vorlagen.

Bei Versuchen, einen direkten Austausch von Brom gegen die Sulfogruppe durch Behandlung von Brom-phenyl-aceton mit Sulfiten nach dem altbekannten Verfahren von A. Strecker¹²⁾ bzw. W. Hemilian¹³⁾, das in letzter Zeit besonders von P. M. Latimer und R. W. Bost¹⁴⁾ bei etlichen Alkylsulfonsäuren ausführlich untersucht wurde, zu erreichen, hatten wir anfangs, wie erwähnt, Schwierigkeiten. Bei längerem Schütteln des Bromids bei Zimmertemperatur geht wohl ein Teil des Öls in Lösung, und bei sehr langer Behandlung (120 Std.), wie dies bei der Herstellung der α -Phenylpropan- α -sulfosäure beschrieben ist¹⁵⁾, erhielten wir auch einen krystallinen Niederschlag, der sich aber schon bei Erwärmung der wäßrigen Lösung unter Bildung von Phenylaceton und SO₂ zersetzte und als Bisulfitverbindung des Phenylacetons erwies. Es tritt also Reduktion des Bromids und Bildung von Bisulfit ein. Ein anscheinendes Ausbleiben einer Reaktion bzw. ebenfalls Bildung einer Bisulfitverbindung zeigte sich auch bei kürzerem oder längerem Kochen des Bromids mit Natrium- oder Ammoniumsulfit-Lösung, auch in Alkohol. Eine teilweise Umsetzung geht sicherlich hier vor sich, doch war uns durch die eintretenden Nebenreaktionen die nicht bedeutende Bildung der gewünschten Sulfosäure entgangen, besonders da das Natriumsalz mit reichlich überschüssigem Natriumsulfit und Natriumbromid vermischt ist. Erst als wir bei höherer Temperatur und gründlicher Durchmischung (Schüttelbrennofen bzw. lebhaftes Rühren) arbeiteten und die Abtrennung des gebildeten Natriumsalzes der Sulfosäure über die Fällung mit Benzylthiuroniumhydrochlorid durchführten, hatten wir Erfolg. Dieses Fällungsmittel wurde für die Reinigung und Identifizierung von Sulfosäuren besonders von E. Chambers und G. Watt¹⁶⁾ empfohlen und eignet sich für den vorliegenden Zweck ausgezeichnet, da es erst mit sehr konzentrierten Natriumsulfit-Lösungen eine Fällung gibt, während die Salze der Sulfosäuren sehr schwer in Wasser löslich sind und gut krystallisieren. Sie sind sehr leicht zerlegbar, so daß die Umsetzung zu reinen Salzen der Sulfosäuren, durch einfaches Schütteln mit der berechneten Menge einer Base in der Kälte praktisch sofort und mit quantitativen Ausbeuten verläuft. Diese Reindarstellung war bei anderer Aufarbeitung¹²⁾¹³⁾¹⁴⁾ bisher äußerst zeitraubend und verlustreich.

Aus Brom-phenyl-aceton erhält man beim Erhitzen mit Natriumsulfit auch im Brennofen oder bei starkem Rühren immer einen sehr beträchtlichen Anteil (40—50% d. Th.) an Phenylaceton zurück. Die Ausbeute an schmelzpunktsreinem phenylacetonsulfosaurem Natrium beträgt hier etwa 25% d. Theorie. Das Benzylthiuroniumsalz der Phenylacetonsulfosäure ist aus Äthylalkohol gut umkrystallisierbar, ebenso wie das Natriumsalz der Säure.

Vom Brompropioveratron ausgehend, verlaufen alle Umsetzungen bis zum Natriumsalz der Sulfosäure praktisch quantitativ. Ihr Benzylthiuroniumsalz hat den Schmp. 153°. Das Natriumsalz läßt sich nicht aus Wasser oder Alkohol umkrystallisieren, doch fällt es aus wäßriger Lösung auf Alkoholzusatz rein und krystallin aus.

¹²⁾ A. 148, 90 [1868].

¹³⁾ A. 168, 145 [1873].

¹⁴⁾ Journ. org. Chemistry 5, 24 [1939].

¹⁵⁾ E. B. Evans u. Mitarbb., Journ. chem. Soc. London 1927, 1165.

¹⁶⁾ Journ. org. Chemistry 6, 376 [1941].

Beschreibung der Versuche.

α -Brom- α -phenyl-aceton.

A. Kolb¹⁷⁾ und später H. Emde u. E. Runne¹⁸⁾ haben die Bromierung des Phenylacetons¹⁹⁾ in Eisessig vorgenommen, da nach Angabe von Kolb die Bromierung in Äther kein günstiges Ergebnis liefert. Wir haben in Ätherlösung die besseren Ergebnisse erhalten, da man rascher und einfacher ein reineres Produkt erhält und geringere Verluste beim Waschen hat. 37 g Phenylaceton werden in 200 ccm trocknem Äther gelöst und unter geringer Kühlung die ber. Menge Brom (45 bzw. 44.3 g) tropfenweise zugefügt, wobei gut gerührt wird. Die ersten Tropfen geben eine Trübung, die Lösung ist etwas gefärbt. Es ist wichtig, vor weiterem Bromzusatz volle Entfärbung abzuwarten. Bald wird die Lösung wieder wasserhell, und jeder weitere Tropfen Brom wird dann sofort verbraucht. Gegen Ende der Reaktion zeigt sich eine leichte Gelbfärbung der Lösung; wird das Brom nicht mehr gleich verbraucht, so wird der Bromzusatz eingestellt. Die Ätherlösung wird 2-mal mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Der Äther wird dann bei möglichst tiefer Temperatur durch Durchsaugen eines trocknen Luftstromes abgeblasen. Wenn die letzten Spuren Äther entfernt sind, wird das gelbe Öl meist plötzlich smaragdgrün. Eine weitere Reinigung ist nicht nötig, das Bromid ist auch nur unter starker Zersetzung destillierbar. Ausb. 90% und darüber.

α -Rhodan- α -phenyl-aceton..

1 Mol. α -Brom- α -phenyl-aceton (4.3 g) in 10 ccm Alkohol werden zu einer Lösung von 1 Mol. Kaliumrhodanid (2 g) in möglichst wenig Alkohol zugefügt. Es fällt sofort ein Niederschlag von KBr aus. Dann wird noch $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbad erwärmt, nach Abkühlung mit Wasser versetzt, das abgeschiedene braune Öl in Äther aufgenommen, die Lösung getrocknet und der Äther abdestilliert. Das zurückgebliebene Öl krystallisiert beim Reiben. Aus Petroläther farblose Blättchen vom Schmp. 51—52°.

α -Acetylmercapto- α -phenyl-aceton und α -Benzoylmercapto- α -phenylaceton.

70 g α -Brom- α -phenyl-aceton werden tropfenweise zu einer Lösung von etwas mehr als einem Mol. (29 g) Thioessigsäure²⁰⁾ in 200 ccm Alkohol,

¹⁷⁾ A. 291, 267 [1896].

¹⁸⁾ Arch. Pharmaz. 249, 360 [1911].

¹⁹⁾ Org. Syntheses 16, 47 [1936].

²⁰⁾ Die Thioessigsäure stellten wir nach H. T. Clarke u. W. W. Hartmann (Journ. Amer. chem. Soc. 46, 1732 [1924]) durch Einleiten von trocknem Schwefelwasserstoff in Essigsäureanhydrid her. Als Katalysatoren sind dort Salzsäure, Schwefelsäure und besonders Acetylchlorid und Acetylchlorid angegeben. Wir konnten nur mit Schwefelsäure (11 g auf 710 g Anhydrid) eine Umsetzung erzielen, bei Zugabe der anderen Katalysatoren trat unter verschiedenen Bedingungen und auch bei Erwärmung überhaupt keine Reaktion ein. Vielleicht liegt der Grund in verschiedener Reinheit des technischen Anhydrids. Aus 710 g Anhydrid erhielten wir schließlich nach 2-maliger Fraktionierung mit Raschig-Ringen und 2-maliger Fraktionierung mit einer Widmer-Kolonne 124 g, d. s. 25% d. Th. reine Thioessigsäure vom Sdp. 87—92°.

die mit einer möglichst konzentrierten Kalilauge genau neutralisiert worden war, bei höchstens 50° zugefügt. Es fällt sofort Kaliumbromid aus. Nach dem Erkalten wird mit Wasser versetzt, das abgeschiedene Öl mit Äther aufgenommen, mit Natriumsulfat getrocknet und nach Abtreiben des Äthers das Öl (62 g) im Vak. destilliert. Die bei 12 mm bei 140—160° übergehende Hauptfraktion wird nochmals in einem Kolben mit Widmer-Kolonne destilliert, wobei der Hauptteil bei 157—158°/12 mm konstant übergeht. Ausb. 36 g (50% d. Th.). Ein kleiner Teil, mit Perhydrol angerieben, krystallisiert über Nacht. Das übrige Öl krystallisiert, mit diesen Krystallen geimpft, durch. Nach Umkrystallisieren aus Benzin (Kühlung mit Eis-Kochsalz und Impfen) farblose Krystalle vom Schmp. 31°.

0.02041, 0.02054 g Sbst.: 0.04738, 0.04782 g CO₂, 0.01079, 0.01089 g H₂O.
 $C_{11}H_{12}O_2S$. Ber. C 63.46, H 5.85. Gef. C 63.31, 63.44, H 5.92, 5.93.

In gleicher Weise wurde das α -Benzoylmercapto- α -phenyl-aceton aus α -Brom- α -phenyl-aceton und dem Kaliumsalz der Thiobenzoësäure²¹⁾ erhalten. Werden die genauen stöchiometrischen Verhältnisse eingehalten, so krystallisiert das nach Wasserzusatz aus der alkohol. Lösung abgeschiedene Öl leicht, so daß sich hier eine Destillation erübrigert. Die Krystalle werden mit wenig Methanol angerieben, scharf abgesaugt und aus wenig Methanol umkrystallisiert. Aus 10 g Brom-phenyl-aceton wurden 6 g farblose Krystalle (66% d. Th.) vom Schmp. 58° erhalten.

0.02156, 0.02293 g Sbst.: 0.05614, 0.05953 g CO₂, 0.01013, 0.01097 g H₂O.
 $C_{16}H_{14}O_2S$. Ber. C 71.11, H 5.22. Gef. C 71.05, 70.80, H 5.26, 5.35.

α -Mercapto- α -phenyl-aceton.

Da die Benzoylverbindung des Mercaptans schwerer verseifbar ist als die Acetylverbindung, stellten wir das freie Mercaptan durch Verseifung der Acetylverbindung her. Vorversuche zeigten, daß bei saurer Verseifung reichlich Nebenreaktionen und Verharzung eintreten, daß jedoch bei alkalischer Verseifung das Mercaptan rein erhalten werden kann.

14.5 g α -Acetylmercapto- α -phenyl-aceton werden mit 180 ccm 5-proz. Natronlauge $\frac{3}{4}$ Stdn. bei 20° kräftig geschüttelt, wobei fast alles in Lösung geht. Zur Entfernung nicht umgesetzter Acetylverbindung wird 2-mal mit Äther rasch ausgeschüttelt. Durch Ansäuern fällt das Mercaptan ölig aus. Es wird rasch in Äther aufgenommen, die Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert. Das zurückgebliebene Öl krystallisiert langsam durch. Auf Tonteller abgepreßt, werden 10—11 g (80% d. Th.) noch blaßgelbe Krystalle erhalten. Sie sind aus Alkohol mit etwas Wasser umkrystallisierbar, wobei aber die Substanz leicht zuerst ölig ausfällt. Schmp. 108—110°.

0.02415, 0.02335 g Sbst.: 0.05732, 0.05517 g CO₂, 0.01320, 0.01270 g H₂O.
 $C_9H_{10}OS$. Ber. C 65.03, H 6.07. Gef. C 64.73, 64.44, H 6.12, 6.09.

Die Krystalle sind in Alkali löslich, beim Ansäuern fällt die Substanz wieder ölig aus.

Quecksilberverbindung: Schüttelt man die äther. Lösung des Mercaptans mit einer gesättigten wäßr. Lösung von Mercuricyanid, so erhält

²¹⁾ Hergestellt nach H. Kym, B. 32, 3533 [1899].

man nach kurzer Zeit eine gelbliche krystalline Fällung, die aus Alkohol in schönen, weißen Nadeln erhalten wird. Schmp. 124—126°.

0.2026 g Sbst.: 0.0898 g HgS.

$(C_9H_8OS)_2Hg$. Ber. Hg 37.79. Gef. Hg 38.22.

Einwirkung von Chlor auf Rhodan-phenyl-aceton.

Chlor wurde nach Johnson¹⁰⁾ durch Einleiten in eine wäßr. Suspension des Rhodanids zur Einwirkung gebracht (lebhafte Röhren wichtig!). Dann wurde in Äther aufgenommen, getrocknet und nach Abtreiben des Äthers im Hochvak. destilliert. Aus den Fraktionen der Reaktionsprodukte, die wir je nach den Versuchsbedingungen (Temperatur, Dauer der Chlor-einwirkung, Zusatz von Natriumbicarbonat) in wechselnder Menge erhielten, konnten wir drei Stoffe isolieren:

1) Aus den tiefer siedenden Anteilen, die wir von einer Reihe von Versuchen vereinigten und dann nochmals bei 12 mm destillierten, ein bei 105—108° siedendes Öl. Es enthält keinen Schwefel, hingegen reichlich Chlor. Ein Öl vom gleichen Siedepunkt bekamen wir auch bei direkter Chlorierung des Phenylacetons und bei der Chlorbehandlung von α -Acetyl-mercaptop- α -phenyl-aceton. Hier konnten wir durch Zurückführung in das Rhodanid und den Mischschmelzpunkt beweisen, daß das α -Chlor- α -phenyl-aceton²²⁾ vorliegt.

2) Aus den höhersiedenden Fraktionen zwei krystallisierende Anteile. Der eine erwies sich als unverändertes Rhodanid, der andere, vom Schmp. 56.5°, enthielt N, S und Cl, gab mit dem Rhodanid eine starke Schmelzpunktserniedrigung und erwies sich als ein Chlorphenyl-acetonrhodanid.

$C_{10}H_8ONClS$. Ber. C 53.21, H 3.58, N 6.21, S 14.21, Cl 15.71.
Gef. „, 53.28, „, 3.74, „, 6.27, „, 14.30, „, 16.51.

Einwirkung von Chlor auf α -Acetylmercato- α -phenyl-aceton.

Die Umsetzung wurde so wie bei dem Rhodan-phenyl-aceton vorgenommen. 18 g der Verbindung wurden in 400 ccm Wasser suspendiert und die Temperatur, da die Reaktion sehr heftig verläuft, auf 0—5° gehalten. Es muß sehr intensiv und ohne Unterbrechung gerührt werden, da bei örtlichem Chlorüberschuß Entzündung auftreten kann. Bei der Aufarbeitung werden zwei Hauptfraktionen erhalten: Die bei nochmaliger Fraktionierung bei 12 mm konstant bei 107—108° übergehende Fraktion erwies sich, wie schon oben erwähnt, als α -Chlor- α -phenyl-aceton. Die zweite Fraktion (120—125°) war ebenfalls schwefelfrei und erwies sich als ein etwas unreines Dichlor-phenyl-aceton.

0.02458, 0.02450 g Sbst.: 0.04892, 0.04863 g CO_2 , 0.00910, 0.00937 g H_2O . —
0.1962 g Sbst.: 0.2560 g AgCl.

$C_9H_8OCl_2$. Ber. C 53.21, H 3.97, Cl 35.14.
Gef. „, 54.28, 54.13, „, 4.14, 4.28, „, 32.27.

Auch das zweite Chlor befindet sich in der Seitenkette, da bei Oxydation mit Perhydrol in alkalischer Lösung Benzoësäure erhalten wurde. In Analogie zu der Bromierung¹⁷⁾ dürfte wohl das α - α -Dichlor- α -phenyl-aceton vorliegen.

²²⁾ G. Richard, Compt. rend. hebdom. Séances Acad. Sci. **199**, 71 [1934].

Oxydationsversuche von α -Mercapto- α -phenyl-aceton und dessen Acetylverbindung mit Natriumhypochlorit¹¹⁾.

Die Natriumhypochlorit-Lösung wurde durch Einleiten eines langsam Chlorstromes in eine Lösung von 15 g NaOH und 15 g NaHCO₃ in 200 ccm Wasser bei lebhaftem Rühren hergestellt; die Temperatur soll dabei 25° nicht übersteigen. Von Zeit zu Zeit wird 1 ccm entnommen, auf 100 ccm verdünnt, etwas Kaliumjodid im Überschuß darin aufgelöst, mit Essigsäure angesäuert und titriert. Bei Verbrauch von 19 ccm $n/10$ -Thiosulfat wird die Chlorierung unterbrochen. Nach 24 Stdn. ist der Verbrauch auf 17 ccm, nach weiteren 24 Stdn. auf 15 ccm gesunken, nach weiteren 72 Stdn. auf 14.6 ccm. Die Lösung ist also ziemlich beständig.

10.3 g des Mercaptans wurden in 100 ccm Äther + 100 ccm Benzol gelöst und unter heftigem Rühren mit der ber. Menge NaOCl-Lösung behandelt. Unter Erwärmung und vorübergehender Grünfärbung tritt sogleich Oxydation ein, nach ungefähr 30 Min. ist die Temperatur wieder auf Zimmertemperatur gefallen. Nach 1 Stde. war der Verbrauch an $n/10$ -Thiosulfat von 15 auf 3 ccm gefallen und blieb dann konstant. Die wäßr. Lösung (A) wurde ausgeäthert. Im Äther waren 5 g eines nach einiger Zeit krystallisierenden Öls. Man wusch mit Benzin-Alkohol und krystallisierte aus Äthylalkohol um. Schmp. 108°, Mischschmelzpunkt mit dem Mercapton ergab eine Erniedrigung von 20°. Es lag ein Disulfid [C₆H₅.CH(CO.CH₃)S]₂ vor.

0.02066 g Sbst.: 0.04952 g CO₂, 0.01070 g H₂O.

C₁₈H₁₈O₂S₂. Ber. C 65.4, H 5.49. Gef: C 65.37, H 5.79.

Die wäßr. Lösung (A) wurde zur Trockne gedampft, der Salzrückstand bei 120° im Vak. getrocknet und 5-mal mit 50 ccm heißem absolutem Alkohol ausgezogen. Der in Alkohol gelöste Anteil (2.5 g) wurde in Wasser gelöst und mit Benzylthiuroniumhydrochlorid gefällt. Aus Alkohol mehrmals umkrystallisiert, schmilzt das Thiuroniumsalz bei 164°. Die Analyse ergab Werte, die mit keiner in Betracht zu ziehenden Formel in Einklang waren.

Bei der Behandlung der Acetylverbindung des Mercaptans mit Hypochlorit-Lösung in analoger Weise wurde aus dem Äther ein nicht krystallisierbares Öl erhalten, das auch bei nochmaliger Oxydation keinen krystallisierenden in Äther löslichen Anteil ergab. Hier wird also anscheinend kein Disulfid gebildet. Aus den Salzen der wäßr. Lösung auf dem oben geschilderten Wege gewonnene Thiuroniumsalze hatten bei verschiedenen Ansätzen verschiedene Schmelzpunkte, waren aber nicht zu fraktionieren.

α -Phenyl-aceton- α -sulfonsaures Natrium durch direkten Austausch von Brom mit Natriumsulfit.

113 g Brom-phenyl-aceton wurden mit einer heiß gesättigten wäßr. Lösung von 100 g Natriumsulfit unter starkem Rühren 4—5 Stdn. am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Ein Teil des Öls ging in Lösung. Nach Abkühlen wurde in Äther aufgenommen und aus der Ätherlösung gebildetes Phenylaceton durch Schütteln mit Bisulfit-Lösung abgetrennt. Nach Zersetzung der Bisulfitverbindung wurden 29.8 g Phenylaceton (42% d. Th.) erhalten.

Die wäßr. Lösung wurde mit Essigsäure angesäuert und mit einem Überschuß (60 g) von kalt gesättigter Benzylthiuroniumhydrochlorid-Lösung gefällt. Nach kurzem Reiben mit dem Glasstab erhielt man einen reichlichen

Niederschlag weißer Krystalle. Rohausb. 77.5 g, d. s. 36% d. Th. auf das Bromid berechnet. Nach 2-maligem Umkristallisieren aus Alkohol haben sie einen Schmp. von 140—141°. Auch aus Wasser lässt sich das Salz gut umkristallisieren.

0.02484, 0.02421 g Sbst.: 0.04904, 0.04768 g CO₂, 0.01161, 0.01163 g H₂O. — 0.01952 g Sbst.: 1.285 ccm N (25°, 744 mm). — 0.1165 g Sbst.: 0.1457 g BaSO₄.

C₁₇H₂₀O₄N₂S₂. Ber. C 53.65, H 5.30, N 7.36, S 16.85.
Gef. „, 53.89, 53.71, „, 5.23, 5.38, „, 7.30, „, 17.18.

25 g des fein zerriebenen Thiuroniumsalzes werden in 175 ccm Wasser suspendiert und mit der ber. Menge 2-n. NaOH kräftig durchgeschüttelt. Die Umsetzung geht sehr rasch vor sich, wegen der Zersetzungslöslichkeit der freien Thiuroniumbase ist zu langes Schütteln zu vermeiden. Die in Wasser wenig lösliche Base ballt sich zu einem weißen, voluminösen Niederschlag zusammen und wird abfiltriert. Die wässr. Lösung, die öfters etwas trüb ist, wird noch einige Stunden im Extraktionsapparat mit Äther behandelt, dann auf dem Wasserbad zur Sirupdicke eingedampft. Bei Abkühlung und Reiben kristallisiert die Masse durch. Das Natriumsalz, 2-mal aus Alkohol umkristallisiert, zeigt den Schmp. 204—206°. Die Umsetzung des Thiuroniumsalzes geht nahezu quantitativ.

0.09682, 0.09133 g Sbst.: 0.02936, 0.02740 g Na₂SO₄.
C₉H₉O₄SNa. Ber. Na 9.75. Gef. Na 9.84, 9.72.

Aus 113 g Brom-phenyl-aceton können 30—35 g reines Natriumsalz gewonnen werden.

Darstellung des propioveratron- α -sulfonsauren Natriums.

20 g Brompropioveratron²³⁾ werden mit einer Lösung von 20 g Natriumsulfit (wasserfrei) in 200 ccm Wasser am Rückflußkühler gekocht. Schon nach 30 Min. ist praktisch das ganze Bromid in Lösung gegangen. Nach Erkalten wird filtriert. Die farblose wässr. Lösung wird mit Essigsäure schwach angesäuert und mit einer kalt gesättigten Lösung von 16 g Benzylthiuroniumhydrochlorid (ber. 15 g) versetzt. Bald trübt sich die Lösung, und nach Reiben kristallisiert das Thiuroniumsalz aus. Nach 12 Stdn. Stehenlassen bei 0° wird scharf abgesaugt und nach Waschen mit Eiswasser der blendend weiße Niederschlag bei 50° im Vak. getrocknet. Ausb. 30 g (ber. 31.5 g). Ein kleiner Teil, 2-mal aus Äthylalkohol umkristallisiert, hatte den Schmp. 153°.

0.02172, 0.02216 g Sbst.: 0.04107, 0.0496 g CO₂, 0.01087, 0.01115 g H₂O. — 0.04295, 0.03700 g Sbst.: 2.49, 2.11 ccm N (27.5°, 29°, 748, 748 mm).
C₁₉H₂₄O₄N₂S₂. Ber. C 51.78, H 5.49, N 6.36, S 14.56.
Gef. „, 51.57, 51.64, „, 5.60, 5.63, „, 6.40, 6.27.

Das Thiuroniumsalz wird in der bei der Phenylacetonsulfonsäure beschriebenen Weise zum Natriumsalz umgesetzt. Es wurden 20 g (ber. 20.8 g) erhalten. Es ließ sich aus Wasser oder Alkohol nicht umkristallisieren.

²³⁾ E. Marlegiani, Gazz. chim. Ital. **42**, II, 346 [1912]; A. B. Cramer, M. J. Hunter u. H. Hibbert, Journ. Amer. chem. Soc. **61**, 515 [1939]. Die Ausbeute an Propioveratron ist wesentlich besser, wenn man die Einwirkung von Propionylchlorid auf Veratrol bei guter Kühlung (0—5°) durchführt. Die Entstehung des als Nebenprodukt auftretenden Propioguacons wird dann weitgehend vermieden.

Zur Reinigung lösten wir in wenig Wasser, säuereten mit ein paar Tropfen Essigsäure an und fällten mit Alkohol aus, wobei man das Natriumsalz sofort rein weiß und krystallin erhält.

0.17932 g Sbst.: 0.03180 g Na_2SO_4 .

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{SNa}$. Ber. Na 7.84. Gef. Na 7.75.

Bei der Durchführung eines großen Teils der Analysen wurden wir aufs beste von Fr. U. Siegens unterstützt.

188. H. Kraut, E. Flake, W. Schmidt und H. Volmer: Über das Aluminiumorthohydroxyd und seine Umwandlung in Bayerit.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut f. Arbeitsphysiologie, Dortmund, und aus d. Forschungsinstitut d. Vereinigten Stahlwerke A.-G., Dortmund.]

(Eingegangen am 7. Oktober 1942.)

In einer Abhandlung über isomere Hydrogele der Tonerde beschrieben R. Willstätter, H. Kraut und O. Erbacher¹⁾ zwei Verbindungen von Aluminiumoxyd mit Wasser, die bei derselben Zusammensetzung von $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ ganz verschiedene chemische Eigenschaften besitzen.

Die erste dieser Verbindungen ist überaus leicht löslich in Säuren und Basen. Sie löst sich bei Zimmertemperatur schon in wenigen Minuten in 0.1-proz. Salzsäure und in 0.4-proz. Natronlauge, zeigt also das Verhalten, das man nach ihrer Stellung im periodischen System von der Verbindung $\text{Al}(\text{OH})_3$ erwarten kann. Da schon früher²⁾ Aluminiumhydroxyde der Zusammensetzung $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ mit dem Buchstaben C bezeichnet worden waren, erhielt die neue, besonders leicht lösliche Verbindung die Bezeichnung C_a. Ihr stehen die durch Wasserabspaltung aus 2 oder mehr $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Molekülen gebildeten, also wasserärmeren Polyaluminiumhydroxyde A und B³⁾ gegenüber, die sich durch ihre geringere Löslichkeit in Säuren und Basen von ihr unterscheiden. Der leichtest löslichen Verbindung C_a kommt nach ihrer Zusammensetzung und ihrem chemischen Verhalten der Name Aluminiumorthohydroxyd zu.

Das Aluminiumorthohydroxyd schien eine sehr unbeständige Verbindung zu sein. Sie ging in wenigen Stunden in eine etwas schwerer lösliche, wasserärmerne Verbindung über, die die Bezeichnung C_β erhielt. C_β war aber noch nicht das Endprodukt der Alterung, sondern verwandelte sich unter Wasseraufnahme in einigen Wochen oder Monaten in eine zweite Verbindung der Zusammensetzung $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$, also in ein Isomeres des Aluminiumorthohydroxyds, das mit C_γ bezeichnet wurde. Dieses löste sich bei Zimmertemperatur nur noch bei stundenlanger Einwirkung in starker (z. B. 25-proz.) Salzsäure und Natronlauge. Eine Alterung der Verbindung C_γ war weder durch Analyse noch durch das chemische Verhalten zu erkennen.

¹⁾ B. 58, 2448 [1925].

²⁾ R. Willstätter u. H. Kraut, Über ein Tonerdegel von der Formel $\text{Al}(\text{OH})_3$, B. 56, 1117 [1923].

³⁾ R. Willstätter u. H. Kraut, Zur Kenntnis der Tonerdehydrate, B. 56, 149 [1923]; Über wasserarme Tonerdehydrate, B. 57, 58 [1924].