

## Vorläufige Mitteilungen - Communications provisoires Comunicazioni provvisorie - Preliminary reports

Für die vorläufigen Mitteilungen ist ausschließlich der Autor verantwortlich. - Les auteurs sont seuls responsables des opinions exprimées dans ces communications. - Per i comunicati provvisori è responsabile solo l'autore. - The Editors do not hold themselves responsible for the opinions expressed by their correspondents.

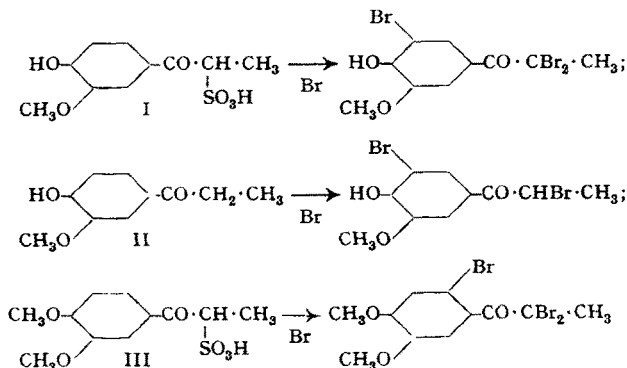
### Über die Bromierung der Ligninsulfosäure und deren Modells-substanzen

Nach den bisherigen Untersuchungen an der Ligninsulfosäure handelt es sich dabei um fettaromatische Sulfosäuren, bei welchen die Sulfogruppe in der Seitenkette von Phenylpropanderivaten steht. Da sowohl die Synthese als auch die Reaktionsweise solcher Körper weitgehend unbekannt waren, wurde in den letzten Jahren eine große Zahl von Modells-substanzen hergestellt, ihre Konstitution festgelegt und die wichtigsten Reaktionen geprüft<sup>1</sup>.

Über die Halogenierung der Ligninsulfosäure ist bis jetzt sehr wenig bekannt, obgleich die Halogenierungs-, insbesondere die Chlorierungsprodukte technische Verwendung gefunden haben. Über die wissenschaftliche Seite dieses Problems ist die Literatur noch spärlicher, da man sich meist mit analytischen Untersuchungen begnügte<sup>2</sup>.

In der vorliegenden Arbeit haben wir sowohl in früher dargestellten synthetischen Modellsulfosäuren wie auch in Ligninsulfosäure selbst Brom einzuführen versucht. Wir hofften, aus solchen Versuchen wertvolle Rückschlüsse über das Verknüpfungsprinzip und auch über die Stellung der Sulfogruppe zu erhalten.

Propioguajakon- $\alpha$ -sulfonsaures Natrium (I) ergab in siedendem Chloroform mit überschüssigem Brom unter vollständiger Abspaltung der Sulfogruppe 5-Brom- $\alpha$ - $\alpha'$ -Dibrompropioguajakon in guter Ausbeute. Die Stellung der Halogenatome wurde durch Abbau und Diketonbildung festgelegt. Die analoge Bromierung von Propioguajakon (II) ergab 5-Brom- $\alpha$ -Brompropioguajakon. Ist die paraständige Phenolgruppe veräthert, so tritt das Brom in 6-Stellung in den Kern. Es bildet sich so aus Propioveratron- $\alpha$ -sulfonsaurem Natrium (III) das 6-Brom- $\alpha$ - $\alpha'$ -dibrompropioveratron.



<sup>1</sup> A. v. WACEK, K. KRATZL und A. v. BÉZARD, Berichte 75, 1348 (1942); A. v. WACEK und K. KRATZL, Zellulosechemie 20, 108 (1942); K. KRATZL, Berichte 76, 895 (1943); A. v. WACEK und K. KRATZL, Berichte 76, 981 (1943), Berichte 76, 1209 (1943), Berichte 77, 519 (1944); A. v. WACEK, Berichte 77, 85 (1944); K. KRATZL, Berichte 77, 717 (1944); K. KRATZL und H. DÄUBNER, Berichte 77, 516 (1944).

<sup>2</sup> A. W. KARATEJEW, Ж 13, 751 (1940), C 1940, II, 2617; vgl. dazu E. HÄGGLUND, Holzchemie, S. 178, 179, 201 (Akad. Verl. GmbH., Leipzig 1939).

Ist der Kern nicht substituiert, tritt, wie die Bromierung von phenylazeton- $\alpha$ -sulfosaurem Natrium und zimaldehydhydrosulfosaurem Barium zeigte, kein Halogen in den Kern.

Ligninsulfosaures Natrium, dargestellt durch Chinolinfallung aus Sulfiteschlempe, wurde bei analoger Bromierung zur Hälfte in Chloroform löslich, wobei sich in diesem Anteil die Sulfogruppen abgespalten haben. Diese Substanz läßt sich in einen sauren, phenolischen und neutralen Anteil zerlegen. Der neutrale besteht größtenteils aus Bromoform. Der Nachweis von größeren Mengen Bromoform deutet auf eine tiefgreifende Veränderung im Ligninsulfosäuremolekül hin. Der saure Anteil ist teilweise kristallin. Der in Chloroform nicht lösliche Anteil, der wahrscheinlich eine bromierte Sulfosäure darstellt, ergab beim oxydativen Abbau gut kristallisierbare Substanzen, die vermutlich ein Gemisch verschieden bromierter Vanilline darstellten, für welches sich ein Trennverfahren in Ausarbeitung befindet.

KARL KRATZL und CHRISTL BLECKMANN

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien (Organische Abteilung und Abteilung für Chemie des Holzes), den 17. Oktober 1945.

### Summary

Synthetic Na-propioguajacon- $\alpha$ -sulfonate loses its sulfo-group when treated with an excess of bromine. Ligninsulfonic acid loses only 50% of its sulphur, a brominated ligninsulfonic acid being probably formed as a by-product.

### Zur Frage des Angriffspunktes des Thiouracil

Versuche an Xenopuslarven

#### 1. Mitteilung

Nach HUGHES und ASTWOOD<sup>1</sup> verhindern die neuerdings zur Behandlung der Thyreotoxikose verwendeten Stoffe Thiouracil und Thioharnstoff die Metamorphose von Kaulquappen. Nach Versuchen an Ratten von ASTWOOD<sup>2</sup> und Mitarbeitern haben diese Stoffe ihren Angriffspunkt in der Schilddrüse. Sie und ähnliche Verbindungen sollen die Synthese des wirksamen Schilddrüsenhormons stören bzw. verunmöglichen. Der daraus resultierende Schilddrüsenhormonmangel veranlaßt die Hypophyse zur vermehrten Ausschüttung von thyrotropem Hormon. Dadurch kommt es zur Hyperplasie der Schilddrüse, ohne daß daraus eine Hormonfunktion resultiert. Neuerdings fand ABELIN<sup>3</sup> einen andern Wirkungsmechanismus. Seine an Ratten durchgeführten Untersuchungen machen einen peripheren Angriffspunkt wahrscheinlich (Thiouracil-Thyroxin).

<sup>1</sup> A. M. HUGHES und E. B. ASTWOOD, Endocrinology 34, 138 (1944).

<sup>2</sup> E. B. ASTWOOD, J. SULLIVAN, ADELE BISSELL und R. TY-SLOWITZ, Endocrinology 32, 210 (1943).

<sup>3</sup> I. ABELIN, Helv. physiol. acta 3, C 31 (1945).