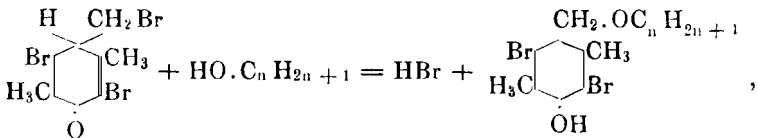


5. A. Werner: Ueber den Einfluss von Alkoxygruppen auf die Reaktionsfähigkeit  $\alpha$ -ständiger Bromatome in aromatischen Verbindungen.

[Experimentell bearbeitet von P. Schorndorff und Ch. Chorower.]

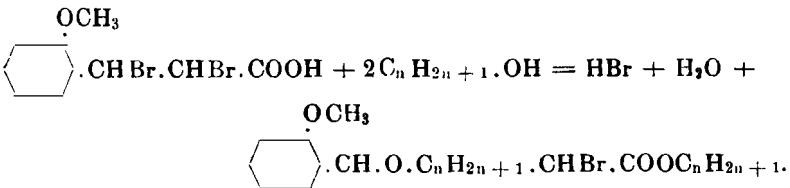
(Eingegangen am 11. December 1905.)

Durch zahlreiche Arbeiten von K. Auwers und von Th. Zincke sowie ihrer Schüler ist der Einfluss klargelegt worden, den ein Phenolhydroxyl auf die Reaktionsfähigkeit eines  $\alpha$ -Bromatoms in einem zum Hydroxyl para- oder ortho-ständigen Kohlenstoffradical ausübt. Die grosse Reaktionsfähigkeit dieses Halogens, die sich im Besonderen in der leichten Umsetzung mit Wasser, Alkoholen u. s. w. zeigt, mit Alkoholen z. B. im Sinne folgender Gleichung:



ist von Th. Zincke auf die intermediäre Bildung von chinonartigen Verbindungen zurückgeführt worden, und diese Auffassung des Reaktionsverlaufes konnte in einer Reihe von Fällen, in denen die Chinone durch ihre Farbe leicht nachzuweisen sind, experimentell bestätigt werden.

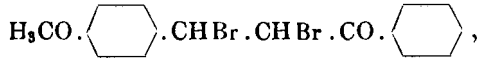
Bei Gelegenheit von stereochemischen Arbeiten in der *o*-Methylcumarsäurereihe, auf die hier nicht eingegangen werden soll, haben wir nun die Beobachtung gemacht, dass sich dem Einfluss der Hydroxylgruppe auf die Reaktionsfähigkeit des Halogens in den Pseudohalogeniden ein ganz analoger Einfluss von Alkoxygruppen an die Seite stellt. Es hat sich nämlich gezeigt, dass eine *o*-Alkoxygruppe die Eigenschaft hat, die Reaktionsfähigkeit  $\alpha$ -ständigen Broms so zu erhöhen, dass beim Erwärmen der betreffenden Verbindungen mit Alkoholen, Phenolen u. s. w., Ersatz des Broms durch den Alkoxy- und den Phenoxyrest erfolgt. So erhält man z. B. beim Kochen von *o*-Methylcumarsäurebromid mit Alkoholen folgende Reaction:



Dass die gesteigerte Reaktionsfähigkeit auf die orthoständige Methoxylgruppe zurückzuführen ist, ergibt sich aus dem vergleichs-

weise festgestellten, vollkommen indifferenten Verhalten des gewöhnlichen Zimmtsäuredibromids beim Kochen mit Alkohol. Ich habe dann auch Verbindungen mit paraständigem Alkoxy auf ihre Reaktionsfähigkeit geprüft und gefunden, dass sich die Wirkung der Alkoholreste in Parastellung in gleicher Weise wie in Orthostellung äussert.

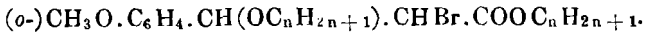
So zeigt z. B. Anetholdibromid die bemerkenswerthe Eigenschaft, mit Phenol und Naphtol in der Kälte verrieben sofort Bromwasserstoff abzugeben. Eingehender haben wir bis jetzt den Umsatz am Anisylidenacetophenon-dibromid:



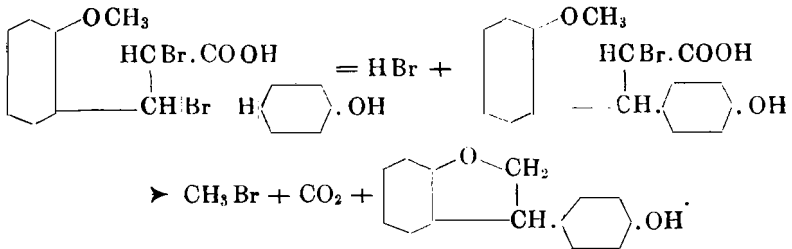
untersucht und auch an dieser Verbindung die grosse Reaktionsfähigkeit bestätigt gefunden, sodass wir es anscheinend mit einer allgemeinen Erscheinung zu thun haben.

Die bis jetzt beim *o*-Methoxyzimmtsäuredibromid und beim Anisylidenacetophenondibromid abgeschlossenen Versuche haben zu folgenden Ergebnissen geführt:

Beim Erwärmen mit Methyl-, Aethyl- und Propyl-Alkohol giebt das *o*-Methoxyzimmtsäuredibromid sehr glatt Verbindungen der allgemeinen Formel:

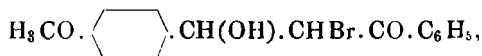


Mit Phenol zusammen erwärmt, condensirt sich das Dibromid. Die Reaction complicirt sich jedoch, indem sich unter Abspaltung von  $\text{CO}_2$  und  $\text{CH}_3\text{Br}$  ein *p*-Oxyphenylcumaran bildet:



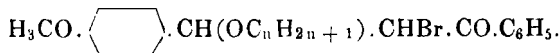
Diesen Cumaranabkömmling haben wir durch verschiedene Derivate charakterisiren können.

Das Anisylidenacetophenondibromid geht, mit wässrigem Aceton behandelt, sehr glatt in:

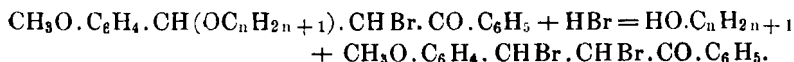


über.

Mit Alkoholen erhält man aus demselben Verbindungen von der allgemeinen Formel:

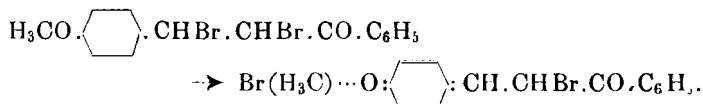


Die in  $\alpha$ -Stellung der Seitenkette befindliche Alkoxygruppe kann, wie bei den Derivaten der Pseudobromide, durch Einwirkung von Bromwasserstoff leicht wieder durch Brom ersetzt werden:



Wir sind damit beschäftigt, andere, für die Pseudobromide charakteristische Reactionen an *o*- und *p*-alkoxylirten Verbindungen zu untersuchen.

Wenn es auch noch verfrüht erscheint, sich schon jetzt ein Bild vom Verlauf der beschriebenen Reactionen machen zu wollen, so darf doch darauf hingewiesen werden, dass sich die von Zincke für den Reactionsmechanismus bei den Pseudobromiden vertretene Auffassung nur dann auf unsere Fälle übertragen lässt, wenn man annimmt, dass den betreffenden Verbindungen die Fähigkeit zukomme, in chinonartige Formen überzugehen. Dies lässt sich aber nur durchführen, wenn die Möglichkeit einer intermediären oxoniumartigen Constitution zugegeben wird, z. B.:



Nur so lassen sich chinonartig constituirte Verbindungen ableiten, bei denen die Anlagerung von Wasser, Alkoholen u. s. w. in derselben Weise erfolgen kann, wie bei den aus Pseudobromiden gewonnenen Chinonen.

Es sei noch hervorgehoben, dass sich aus den hier nachgewiesenen Reactionsverhältnissen auch bestimmte Schlüsse bezüglich der Constitution von Alkoxytriphenylmethanverbindungen ergeben, auf die nach Abschluss der in Angriff genommenen Untersuchungen zurückzukommen sein wird.

### 1. Ueber die Umsetzungsproducte von *o*-Methyl-cumarsäuredibromid (P. Schorndorff).

#### Einwirkung von Methylalkohol auf *o*-Methyl-cumarsäuredibromid.

Reines Methylcumarsäuredibromid, durch Anlagerung der berechneten Menge Brom an Methylcumarsäure in Schwefelkohlenstofflösung gewonnen, schmilzt bei 170° (Perkin giebt 156°, Fittig und Ebert

162° an). Löst man dieses Dibromid in absolutem Methylalkohol, erwärmt einige Stunden am Rückflusskühler und verdampft dann den grösseren Theil des Alkohols, so scheidet sich auf Zusatz von Wasser eine ölige Verbindung ab, die bei mehrstündigem Stehen in der Kälte erstarrt. Man filtrirt sie ab und krystallisirt sie aus Ligroïn um, wobei derbe Krystalle vom Schmp. 64° erhalten werden, die identisch sind mit der nach folgender Methode gewonnenen Verbindung.

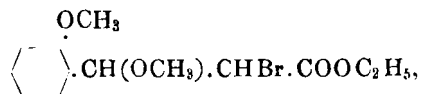
Wir haben, um die Reaktionsdauer durch möglichst vollkommene Esterificirung der Carboxylgruppe abzukürzen, in der Regel mit salzsäurehaltigem Methylalkohol gearbeitet.

5 g des Dibromids, Schmp. 170°, werden in wasserfreiem Methylalkohol gelöst, etwas trocknes Salzsäuregas eingeleitet und auf dem Wasserbade 3 Stunden am Rückflusskühler erwärmt. Der Alkohol wird dann auf ein kleines Volumen eingedampft und der Rückstand mit Wasser verdünnt. Es scheidet sich zunächst ein Oel ab, das mit verdünnter Sodalösung geschüttelt und mit Wasser ausgewaschen wird. Durch Reiben mit einem Glasstab oder längeres Stehenlassen erstarrt dasselbe. Aus Ligroïn umkrystallisirt, erhält man farblose Krystalle vom Schmp. 64°. Bei der Brombestimmung wurde gefunden:

0.1807 g Sbst.: 0.1125 g AgBr.

Gef. Br 26.51.

Dieses Resultat stimmt auf folgende Verbindung:



die 26.40 pCt. Brom verlangt.

Löst man den Ester in Alkohol auf und setzt festes, pulverisirtes Kali zu, so scheidet sich beim Umrühren ein feines, weisses Pulver aus, das abfiltrirt und mit absolutem Alkohol gewaschen wird. Dieser Niederschlag besteht aus dem Kaliumsalz einer organischen Säure und ist in Wasser sehr leicht löslich.

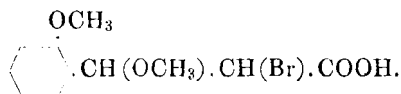
Beim Ansäuern mit Salzsäure fällt aus der wässrigen Lösung die freie Säure in öligen Tropfen aus, die nach einiger Zeit zu einer festen Masse erstarren. Aus Ligroïn umkrystallisirt, werden farblose Krystalle vom Schmp. 118° gewonnen.

0.1876 g Sbst.: 0.3130 g CO<sub>2</sub>, 0.0728 g H<sub>2</sub>O. — 0.1268 g Sbst.: 0.0817 g AgBr.

C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>Br. Ber. C 45.67, H 4.49, Br 27.60.

Gef. » 45.50, » 4.37, » 27.42.

Diese Analysen zeigen, dass bei der Einwirkung von Methylalkohol Ersatz eines Bromatoms durch eine Methoxygruppe eingetreten ist; der Säure kommt folgende Constitution zu:



Von den Salzen der Säure krystallisirt das Kaliumsalz sehr gut. Zur Darstellung desselben wird zur Lösung der Säure in Alkohol festes pulverisirtes Kali zugegeben. Das sich bald ausscheidende Salz wird an der Saugpumpe scharf abgesaugt und aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Es bildet schöne, viereckige, wasserklare, etwas bläulich fluorescirende Kryställchen.

0.1307 g Sbst.: 0.0747 g AgBr. — 0.5323 g Sbst.: beim Abrauchen mit concentrirter Schwefelsäure 0.1384 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

Ber. Br 24.46, K 11.92.

Gef. 24.32, » 11.63.

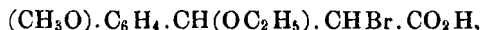
Einwirkung von Methylalkohol auf Zimmtsäuredibromid.

5 g des bei  $195^\circ$  schmelzenden Zimmtsäuredibromids wurden in trockenem, salzsäurehaltigem Methylalkohol gelöst und wie bei der Methylcumarverbindung während 3 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Der Methylalkohol wurde hierauf zum grössten Theil abdestillirt und der Rückstand mit Wasser versetzt, wobei sich ein fester, weisser Körper ausschied, der durch Schütteln mit Sodalösung gereinigt, ausgewaschen und aus Ligroin umkrystallisirt wurde. Er zeigte den Schmp.  $114^\circ$  und war somit identisch mit dem durch Bromaddition an Zimmtsäuremethylester entstehenden Dibromid. Ein Ersatz von Brom durch die Methoxygruppe hatte also nicht stattgefunden.

Einwirkung von Aethylalkohol auf Methylcumarsäuredibromid.

4 g Dibromid werden in salzsäurehaltigem Aethylalkohol gelöst und 3 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Der überschüssige Alkohol wird abgedampft und der Rückstand mit Wasser verdünnt. Es scheidet sich ein Oel aus, das mit Aether extrahirt, mit Soda geschüttelt und mit Wasser ausgewaschen wird. Die mit Chlorcalcium getrocknete ätherische Lösung giebt beim Verdunsten den öligen Ester, der nicht fest erhalten wurde und deshalb auf Säure verarbeitet wurde. Zu dem in wenig Alkohol gelösten Ester setzt man concentrirtes alkoholisches Kali zu, worauf sich das Kaliumsalz bald als voluminöse, weisse Masse abscheidet, die abfiltrirt und mit Alkohol ausgewaschen wird. Aus der wässrigen Lösung des Alkalisalzes fällt beim Ansäuern mit Salzsäure ein Oel aus, das nach dem

Auswaschen mit Wasser im Vacuumexsiccator bald erstarrt. Es ist die freie Säure:



die aus Ligroin in schönen grossen Krystallen des asymmetrischen Systems, vom Schmp.  $103^\circ$ , erhalten wird. In Ligroin ist die Säure in der Kälte schwer löslich; Alkohol, Aether und Eisessig lösen sie sehr leicht.

0.1638 g Sbst.: 0.2852 g  $\text{CO}_2$ , 0.0765 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1848 g Sbst.: 0.1151 g AgBr.

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{Br}$ . Ber. C 47.42, H 4.95, Br 26.40.  
Gef. » 47.49, » 5.18, » 26.49.

#### Einwirkung von Isopropylalkohol auf *o*-Methyl-cumar-säuredibromid.

Eine Lösung von 2 g Dibromid in 25 ccm trockenem salzsäurehaltigem Isopropylalkohol wird während drei Stunden am Rückflusskühler erhitzt und hierauf der grösste Theil des Isopropylalkohols abdestillirt. Versetzt man die zurückbleibende Lösung mit Wasser, so scheidet sich der Ester als Oel ab, das durch mehrfaches Decantiren mit Wasser ausgewaschen wird, bis es keine saure Reaction mehr zeigt. Man verseift den Ester am besten durch vorsichtiges Erwärmen mit sehr verdünnter Kalilauge, wobei ein kleiner Theil, der jedenfalls aus Zersetzungsproducten des Esters besteht, ungelöst bleibt. Nach dem Filtriren scheidet man die Säure mit Salzsäure ab und erhält sie als schwach gelblich gefärbten Niederschlag, dem geringe Mengen eines Oeles beigemischt sind. Sie ist in Aether und Alkohol leicht löslich. Am besten lässt sie sich aus Ligroin umkrystallisiren, woraus sie sich in kleinen, schwach gelblichen Prismen ausscheidet, die durch Nachwaschen mit wenig Aether farblos werden. Der Schmelzpunkt liegt bei  $125^\circ$ .

0.1862 g Sbst.: 0.1112 g AgBr.

Ber. Br 25.23. Gef. Br 25.40.

Es liegt somit die  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -isopropoxy-*o*-methylcumarsäure vor:



#### Einwirkung von Phenol auf Methylcumarsäuredibromid.

Ein Versuch, das bewegliche Bromatom des Dibromids durch einen Phenolrest zu ersetzen, gelang zwar, aber die Reaction verlief weit complicirter als mit Alkoholen.

Erwärmt man gleiche Theile Dibromid und krystallisirtes Phenol, so wird das Gemisch bald flüssig und entwickelt bei verhältnissmässig niedriger Temperatur plötzlich grosse Mengen von Gas, das haupt-

sächlich aus Bromwasserstoff besteht. Nach Beendigung der Reaction erstarret das Ganze zu einer schwach röthlich gefärbten Masse. Wird dieselbe mit Wasser ausgewaschen und mit einem Glasstab tüchtig durchgeknetet, so verwandelt sie sich in einen fein vertheilten Niederschlag, der sich in Alkohol, Aether, Eisessig u. s. w. zwar leicht löst, daraus aber nur schlecht krystallisirt. In Ligroin und Benzol ist er fast unlöslich. Aus grossen Mengen siedenden Wassers scheidet sich die Substanz in äusserst feinen, silberglänzenden Blättchen ab, die nach nochmaligem Umkrystallisiren aus Wasser den Schmp. 150—154° zeigen.

In Natronlauge ist der Körper leicht und zwar schon in der Kälte löslich, in Soda löst er sich dagegen auch beim Kochen nicht. Leitet man in die alkalische Lösung Kohlendioxyd ein, so fällt der Körper als feiner weisser Niederschlag aus; beim Ansäuern der alkalischen Lösung mit stärkeren Säuren scheidet er sich als zähe Masse ab. In Ammoniak ist er nicht löslich. Mit Essigsäureanhydrid bildet er ein Acetylderivat, mit Dimethylsulfat in alkalischer Lösung einen Methylester, der auch durch kochendes Alkali nicht verseift wird.

Da die Analysen zunächst keinen Aufschluss über die Constitution des Körpers gaben, so wurden die bei der Reaction entweichenden Gase näher untersucht. Beim Einleiten in Wasser löste sich ein Theil des Gases, während grössere Mengen eines weissen Nebels das Wasser ungelöst passirten. Mit Silbernitrat gab die so erhaltene saure, wässrige Lösung einen Niederschlag von Bromsilber, ein Zeichen, dass sich Bromwasserstoff abgespalten hatte. Beim Durchleiten der entwickelten Gase durch ammoniakalisches Barytwasser schied sich nach einiger Zeit Baryumcarbonat ab; es war also auch Kohlendioxyd abgespalten worden. Ein Theil des Gases wurde durch Wasser und ammoniakalisches Barytwasser nicht aufgenommen. Die Untersuchung zeigte, dass dasselbe die Flamme eines Bunsenbrenners grün färbt und kurze Zeit mit grün gesäumter Flamme brennbar ist. Es muss sich somit bei der Reaction auch Brommethyl gebildet haben.

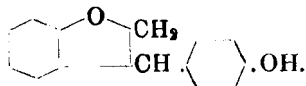
Die Analyse der Verbindung ergab folgende Werthe, die auf die Formel  $C_{14}H_{12}O_2$  stimmen.

0.1503 g Sbst.: 0.4348 g  $CO_2$ , 0.0804 g  $H_2O$ . — 0.1500 g Sbst.: 0.4329 g  $CO_2$ , 0.0817 g  $H_2O$ .

$C_{14}H_{12}O_2$ . Ber. C 79.24, H 5.66.

Gef. • 78.90, 78.71, » 5.94, 6.05.

Entstehung, Verhalten und Analyse führen zur Ansicht, dass *p*-Oxyphenyl-cumaran vorliegt, dem folgende Constitution zukommt:



## Acetylderivat.

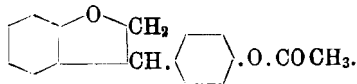
Wird der zwei Mal aus Wasser umkrystallisirte Phenolkörper in Essigsäureanhydrid gelöst und einige Zeit am Rückflusskühler erhitzt, so bildet sich das Acetylderivat. Man destillirt zunächst den grössten Theil des Essigsäureanhydrids ab und giesst dann den noch warmen Rückstand in viel Wasser. Beim Verreiben des zähen Productes mit einem Glasstab erstarrt es und wird abfiltrirt und mit Wasser ausgewaschen. Die Verbindung löst sich in Aether Ligroin, Benzol, Eisessig und Alkohol. Aus concentrirten, alkoholischen Lösungen krystallisiren dünne, glänzende Blättchen, aus verdünnteren schöne breite Nadeln vom Schmp. 102°.

0.1601 g Sbst.: 0.4424 g CO<sub>2</sub>, 0.0845 g H<sub>2</sub>O. — 0.1495 g Sbst.: 0.4140 g CO<sub>2</sub>, 0.0808 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 75.59, H 5.51.

Gef. » 75.39, 75.53, » 5.86, 5.98.

Es liegt somit das Acetylderivat von folgender Constitution vor:



Da die Acetylverbindung leicht rein und gut krystallisirt zu erhalten war, so wurde sie zur Molekulargewichts-Bestimmung nach der Methode von Beckmann durch Schmelzpunkts-Erniedrigung verwendet. Als Lösungsmittel diente Eisessig.

Eisessig	Substanz	Temp.-Erniedrigung	Gefunden
23.41	0.2300	0.150°	M = 248
23.41	0.2240	0.140°	268
23.41	0.2054	0.130°	263
22.70	0.1348	0.091°	255
22.70	0.1398	0.097°	248
25.11	0.2764	0.179°	240
25.11	0.2098	0.130°	251

Die gefundenen Zahlen stimmen mit dem für C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> berechneten Molekulargewicht = 254 gut überein.

Methyläther des *p*-Oxyphenyl-cumarans.

Wird eine Lösung von 3 g des reinen Phenolkörpers in verdünnter Natronlauge langsam und unter beständigem Schütteln mit Dimethylsulfat versetzt, so scheidet sich nach einiger Zeit ein weisser Niederschlag ab, der sich auch beim Erhitzen der alkalischen Lösung nicht mehr auflöst. Nach dem Auswaschen mit Wasser krystallisirt man ihn aus Alkohol um, wobei er in sehr dünnen Blättchen erhalten wird, die einen ähnlichen Glanz besitzen wie der Phenolkörper. Der Schmelzpunkt liegt bei 94—95°.

0.1648 g Sbst.: 0.4798 g CO<sub>2</sub>, 0.0976 g H<sub>2</sub>O. — 0.1380 g Sbst.: 0.4012 g CO<sub>2</sub>, 0.840 g H<sub>2</sub>O.



Ber. C 79.64, H 6.20.  
 Gef. » 79.43, 79.30, » 6.55, 6.77.

## 2. Ueber die Umsetzungsproducte von Anisylidenacetophenon-dibromid. (Ch. Chorower.)

Das Anisylidenacetophenondibromid wurde nach der Vorschrift von F. J. Pond, O. P. Maxwell und G. M. Norman <sup>1)</sup> dargestellt. Es schmolz bei 138—139°.

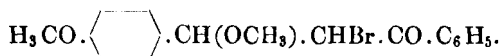
### Einwirkung von Methylalkohol.

Löst man Anisylidenacetophenondibromid unter Erwärmen in Methylalkohol auf, so krystallisirt beim Erkalten nicht unverändertes Dibromid aus, sondern eine Verbindung vom Schmp. 101°. Durch ganz kurzes Kochen mit Methylalkohol tritt eine vollständige Umwandlung in diese tiefer schmelzende, in farblosen, nadeligen Krystallen sich ausscheidende Verbindung ein. Die Analyse ergab, dass die Verbindung aus dem Dibromid in Folge des Ersatzes eines Bromatoms durch Methoxyl entstanden ist.

0.158 g Sbst.: 0.3380 g CO<sub>2</sub>, 0.0689 g H<sub>2</sub>O. — 0.1495 g Sbst.: 0.3191 g CO<sub>2</sub>, 0.0631 g H<sub>2</sub>O. — 0.0838 g Sbst.: 0.1536 g AgBr.

Ber. C 58.45, H 4.87, Br 22.92.  
 Gef. » 58.35, 58.22, » 4.84, 4.70, » 22.92.

Der entstandenen Verbindung ist folgende Formel zuzuschreiben:



Die  $\alpha$ -ständige Methoxylgruppe lässt sich wieder sehr leicht durch Brom ersetzen. Die Substitution erfolgte schon, als eine Probe der Verbindung mit rauchender Bromwasserstoffsäure verrieben, während 12 Stunden in einem verschlossenen Gefäss stehen blieb. Noch viel rascher erfolgt die Umwandlung in der Wärme. Beim Erwärmen der mit Bromwasserstoffsäure befeuchteten Substanz auf dem Wasserbade, war sie nach einer halben Stunde vollständig in das Dibromid umgewandelt.

### Einwirkung von Aethylalkohol.

Das Anisylidenacetophenondibromid verwandelt sich beim kurzen Erwärmen mit Aethylalkohol in das zugehörige Aethoxyderivat, welches in schönen, langen, farblosen Nadeln krystallisirt, die den Schmp. 70° zeigen.

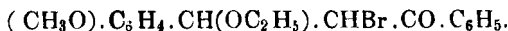
Bei der Analyse wurden folgende Resultate erhalten:

<sup>1)</sup> Amer. chem. Soc. 21, 966 [1899].

0.1224 g Sbst.: 0.2662 g CO<sub>2</sub>, 0.0586 g H<sub>2</sub>O. — 0.1473 g Sbst.: 0.3204 g CO<sub>2</sub>, 0.0716 g H<sub>2</sub>O.

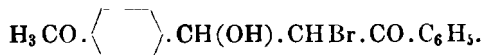
C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>Br. Ber. C 59.50, H 5.23.  
Gef. » 59.31, 59.33, » 5.31, 5.36.

Der Verbindung kommt folgende Formel zu:



Einwirkung von wässrigem Aceton.

Das Dibromid wird in Aceton aufgelöst, mit etwas Wasser versetzt und auf dem Wasserbade einige Zeit erwärmt. Nach kurzer Zeit scheidet sich aus der wässrig-acetonigen Lösung ein Oel ab, welches in Aether aufgenommen wird. Der beim Verdunsten der getrockneten Aetherlösung verbleibende Rückstand wird nach einiger Zeit fest, was durch Befeuchten mit Ligroin befördert werden kann. Aus Ligroin umkrytallisirt, erhält man lange, strahlige angeordnete, farblose Nadeln vom Schmp. 78°. Die Analyse hat gezeigt, dass sich die Verbindung vom Dibromid durch Ersatz eines Bromatoms durch Hydroxyl ableitet:



0.129 g Sbst.: 0.2708 g CO<sub>2</sub>, 0.0588 g H<sub>2</sub>O. — 0.1914 g Sbst.: 0,1086 g Ag Br.

C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>Br. Ber. C 57.31, H 4.48, Br 23.90.  
Gef. » 57.21, » 5.10, » 24.14.

Zürich, Universitätslaboratorium, Dec. 1905.

## 6. Hans und Astrid Euler:

### Nachtrag zu unserer Mittheilung über Formaldehyd und Formiatbildung.

(Eingegangen am 11. December 1905.)

Im Verlauf unserer Untersuchung über Kohlenstoffassimilation und Zuckerbildung<sup>1)</sup> schien es uns wünschenswerth, die Bedingungen kennen zu lernen, unter welchen Formaldehyd durch Basen in Formiate übergeführt wird. Beim Studium dieser Reaction wurde es wahrscheinlich, dass die Formiate durch Vermittelung der Salze des Formaldehyds gebildet werden. Dieser Schluss wurde durch directe Mes-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 38, 2551 [1905].