

# Zur Kenntnis der Cannizzaroschen Reaktion

Von

Gunther Lock

Aus dem Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. Februar 1930)

Über den Einfluß von Substituenten auf die als Cannizzaro-Reaktion bekannte Disproportionierung von Aldehyden bei Gegenwart von Alkalien zu den entsprechenden Benzylalkoholen und Benzoesäuren war bis vor kurzem nur bekannt, daß Phenolaldehyde<sup>1</sup> sie nicht zeigen, während Nitro-Derivate bei Anwendung konzentrierteren Alkalis andere Reaktionsprodukte wie Azo-benzoesäuren<sup>2</sup> und amorphe Säuren unbekannter Konstitution<sup>3</sup> ergeben. Da aber bei den Nitrobenzaldehyden vorerst Disproportionierung stattfindet, bestehen diese Reaktionen in nachträglichen Veränderungen der anfangs gebildeten Reaktionsprodukte der Disproportionierung.

Von den Oxyaldehyden geben nur jene keine Disproportionierung, welche in *o*- oder *p*-Stellung zur Aldehydgruppe eine Hydroxylgruppe enthalten, während z. B. *m*-Oxybenzaldehyd, wie auch dessen 6-Brom-, 4- und 6-Nitro- und 4-Methoxyderivat die Cannizzaro-Reaktion eingehen<sup>4</sup>.

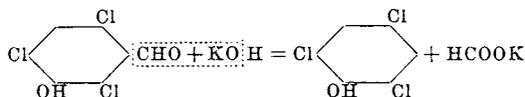
Von Halogenderivaten des Benzaldehydes wurden bisher nur das *o*- und *p*-Chlorderivat untersucht<sup>3</sup>, wobei das Chloratom keinen wesentlichen Einfluß auf die Reaktionsfähigkeit der Aldehydgruppe im Sinne der Cannizzaro-Reaktion auszuüben scheint. Ebenso verhalten sich, wie bisher unveröffentlichte Versuche zeigten, *o*-Jod-, *m*-Chlor-, *m*-Brom- und *p*-Jodbenzaldehyd unter Bildung der entsprechenden Benzylalkohole und Benzoesäuren. Bei Versuchen mit Halogenderivaten, welche außerdem noch eine metaständige Hydroxylgruppe enthielten, wurden Verbindungen beobachtet, welche ganz abweichend von den übrigen *m*-Oxy- wie auch Halogenderivaten nicht nur die Disproportionierung nicht eingehen, sondern in ganz anderer Richtung reagieren, indem die Formylgruppe quantitativ eliminiert wird.

Der 2-Chlor-3-oxybenzaldehyd geht unter dem Einfluß von 50%iger Kalilauge glatt in den 2-Chlor-3-oxybenzylalkohol, welcher durch Analyse wie auch durch ein Derivat gekennzeichnet wurde, und in die bekannte 2-Chlor-3-oxybenzoesäure über. Ebenso reagiert der bereits früher untersuchte 6-Brom-3-oxybenzaldehyd mit Ätzkali unter Dispro-

<sup>1</sup> Cannizzaro, Liebigs Ann. 98, 1856, S. 188. <sup>2</sup> Johann Maier, Ber. D. ch. G. 34, 1901, S. 4132. <sup>3</sup> Raikow und Raschtanow, Öst. Chem. Ztg. 5, 1902, S. 169.

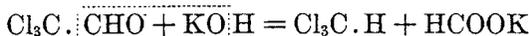
portionierung<sup>4</sup>. Anders hingegen verhalten sich das 2,6-Dichlor- und das 2,4,6-Trichlorderivat des *m*-Oxy-benzaldehyds wie auch dessen 2,4,6-Tribromprodukt. Der äußere Verlauf dieser Reaktionen ist dem einer Disproportionierung sehr ähnlich, nur etwas träger. Bei der wie früher durchgeführten Aufarbeitung, wobei durch Ausäthern in bikarbonatalkalischer Lösung der Alkohol und durch darauffolgendes Ansäuern der alkalischen Lösung die Säure isoliert werden kann, konnte letztere überhaupt nicht beobachtet werden, während an Stelle des Alkohols das entsprechende Halogenphenol, nämlich 2,4-Dichlor-, 2,4,6-Trichlor- bzw. 2,4,6-Tribrom-phenol erhalten wurde.

Es ist also die Aldehydgruppe durch Wasserstoff ersetzt worden, und zwar fast quantitativ (94 bzw. 90% d. Th.) ohne daß außer Ameisensäure weitere Reaktionsprodukte zu beobachten gewesen wären.

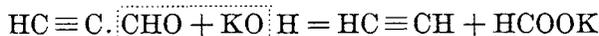


Die Ameisensäure wurde durch Wasserdampfdestillation abgetrennt und mit Natronlauge titriert. In diesen Formiatlösungen wurde der Ameisensäuregehalt durch Reduktion von Sublimat zu Kalomel<sup>5</sup> quantitativ ermittelt. Insgesamt wurden auf diese Weise 94,5% der berechneten Menge Ameisensäure nachgewiesen. Die gefundene Gesamtazidität ist nur um zirka 3—6% höher als die durch die Sublimatmethode nachgewiesene Ameisensäuremenge.

Dieses überraschende Resultat, die Eliminierung der Aldehydgruppe unter dem Einfluß von Alkalien hat große Ähnlichkeit mit zwei Reaktionen in der aliphatischen Reihe, nämlich der Chloralspaltung durch Alkalien in Chloroform und Ameisensäure<sup>6</sup>



und der Spaltung des Propargylaldehyds durch Alkalien in Azetylen und Ameisensäure<sup>7</sup>:



Bei der Chloroformbildung aus Chloral wird als Ursache der Abspaltung der Aldehydgruppe die Substitution durch die drei Chloratome angegeben, während bei der Spaltung des Propargylaldehyds sicherlich die dreifache Bindung denselben Effekt hervorruft. Auf ähnliche Weise könnte man im Falle des 2,6-Dichlor-, 2,4,6-Trichlor- oder 2,4,6-Tribromderivates

<sup>4</sup> Ber. D. ch. G. 62, 1929, S. 1177. <sup>5</sup> J. prakt. Chem. (2) 80, 1909, S. 368; J. prakt. Chem. (2) 83, 1911, S. 323. <sup>6</sup> Liebigs Ann. 1, 1832, S. 197. <sup>7</sup> Ber. D. ch. G. 31, 1898, S. 1023.

des *m*-Oxy-benzaldehyds die zwei- bzw. dreifache Substitution mit „negativen“ Gruppen als Ursache der Eliminierung der Aldehydgruppe annehmen.

In diesem Hinblick erschien das Verhalten eines Di-Substitutionsproduktes des *m*-Oxy-benzaldehyds interessant, welches nicht wie das oben genannte 2, 6-Dichlorderivat die beiden Halogenatome in den zwei benachbarten Stellungen zur Aldehydgruppe, sondern in *o*- und *p*-Stellung enthält, wie z. B. das leicht zugängliche 4, 6-Dibromderivat des *m*-Oxy-benzaldehyds. Eigentümlicherweise gibt dieses Produkt keine Eliminierung der Aldehydgruppe, sondern in glatter Reaktion Disproportionierung zu einem 4, 6-Dibrom-3-oxy-benzylalkohol, welcher durch Analyse eines Derivates festgelegt wurde, und zu der bereits bekannten 4, 6-Dibrom-3-oxy-benzoesäure.

Es scheint also die Eliminierung der Aldehydgruppe nur dann stattzufinden, wenn beide zu ihr benachbarten Wasserstoffatome substituiert sind. Weitere Versuche, besonders die Einwirkung von Alkalien auf di-ortho-substituierte Aldehyde, sind im Gange.

### Beschreibung der Versuche.

(Mitbearbeitet von Wilhelm Hosaeus jun.)

#### Chlorierung des *m*-Oxy-benzaldehyds.

Die Chlorierung wurde nach den Angaben von Hodgson und Beard<sup>8</sup> durchgeführt. Die Vorschrift ist in manchem unvollständig, z. B. die Angabe, daß bei 15° chloriert wurde, läßt im Zweifel, ob dies die Anfangstemperatur ist oder die Temperatur, auf der während der ganzen Chlorierung gehalten wurde. Daß dies aber nicht nur für das quantitative, sondern auch für das qualitative Resultat von Bedeutung ist, zeigte ein Versuch, bei dem ein Mol Chlorgas in die Eisessiglösung des Oxy-benzaldehyds eingeleitet wurde, bei gleichzeitiger Außenkühlung auf 15° während der ganzen Chlorierung. Nach kurzer Zeit erstarrte die Eisessiglösung, so daß eine homogene Chlorierung nicht mehr möglich war. Tatsächlich konnte kein Monoprodukt, wohl aber eine beträchtliche Menge 2, 6-Dichlorprodukt isoliert werden. Aus diesem Grunde wurde die von den genannten Autoren angegebene Konzentration an Eisessig größer gewählt und die Außenkühlung weggelassen. Auch bezüglich der Ausbeuten ist zu bemerken, daß Hodgson und Beard meist Rohausbeuten angeben, während unsere sich stets auf schmp.-reines Material beziehen.

Die Chlorierungen wurden mit Chlorgas, welches auf die übliche Weise aus der berechneten Menge Kaliumpermanganat und konzentrierter Salzsäure hergestellt und durch Kohlensäure verdünnt wurde, durchgeführt, da bei Anwendung von

<sup>8</sup> Journ. Chem. Soc. London 1926, S. 147; Chem. Centr. I., 1926, S. 2573.

Bombenchlor Wägungen bei Versuchen mit geringeren Ansätzen weniger genau durchzuführen sind und öfters Resultate erhalten wurden, die mit den abgewogenen Chlormengen nicht in Übereinstimmung zu bringen waren.

### 2-Chlor-3-oxy-benzaldehyd.

Darstellung: 24.4 g ( $\frac{1}{5}$  Mol) *m*-Oxy-benzaldehyd wurden in 100 g Eisessig gelöst und mit Kohlensäure verdünntes Chlorgas (aus 12.7 g Kaliumpermanganat und 84 cm<sup>3</sup> Salzsäure  $d$  1.19) eingeleitet. Die Chlorierung wurde, ohne die auftretende Reaktionswärme durch Kühlung zu mäßigen, innerhalb drei Stunden durchgeführt. Beim Erkalten erstarrt das Reaktionsprodukt, welches durch Absaugen isoliert wird: 8 g vom Schmp. 134°. Das Filtrat wird durch Destillation auf 20 cm<sup>3</sup> eingeengt und die beim Erkalten ausgeschiedenen Kristalle auf gleiche Weise isoliert: 5.2 g vom Schmp. 131°. Beide Fraktionen werden gemeinsam aus 60 cm<sup>3</sup> 50%iger Essigsäure umkristallisiert und sofort Schmp. rein erhalten. Ausbeute: 10.2 g vom Schmp. 139° (korr.), d. s. 32.6% d. Th. Aus den Destillationsrückständen der vereinigten Mutterlaugen konnte durch weitere Kristallisation aus verdünnter Essigsäure kein einheitliches Chlorierungsprodukt in nennenswerter Menge mehr gewonnen werden. Die nicht einheitlichen Nebenprodukte der Chlorierung wurden, wie später angegeben wird, durch weitere Chlorierung auf 2,4,6-Trichlor-3-oxy-benzaldehyd verarbeitet.

Disproportionierung: 7.8 g ( $\frac{1}{20}$  Mol) Substanz vom Schmp. 139° wurden mit 40 cm<sup>3</sup> 50%iger Kalilauge versetzt und so lange auf 60—70° (Innentemperatur) am Wasserbad erhitzt, bis das anfangs ausgefallene gelbe Phenolat in Lösung gegangen war, wozu drei Stunden benötigt wurden. Die in einer früheren Mitteilung\* näher beschriebene Aufarbeitung ergab 5 g Rohalkohol vom Schmp. 129°, welcher beim Umkristallisieren aus Toluol auf 132° (korr.) steigt. Eine weitere Kristallisation aus Benzol hatte keine Schmelzpunkterhöhung zur Folge. Erhalten wurden 3.45 g, d. s. 87% d. Th.

0.1018 g Substanz gaben 0.092 g AgCl (Carius)

0.1111 g " " 0.1007 g AgCl ( " ).

C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>Cl. Ber.: Cl 22.37%.

Gef.: Cl 22.36, 22.42%.

Der 2-Chlor-3-oxy-benzylalkohol bildet farblose Kristalle, welche in Alkohol und Äther leicht löslich sind, wenig löslich aber in kaltem Benzol, Toluol und Chloroform, leichter in der Siedehitze. Bleiazetat wirkt auf die wässrige Lösung nicht sichtlich ein, wohl aber Bleiessig, welcher ebenso wie Bromwasser einen farblosen Niederschlag hervorruft. Eisen(3)-chlorid gibt eine blauviolette Färbung. Von konzentrierter Schwefelsäure wird dieser Alkohol mit roter Farbe aufgenommen. Ammoniakalische Silbernitratlösung wird nicht reduziert.

Darstellung des Methyläthers: 1.6 g ( $\frac{1}{100}$  Mol) 2-Chlor-3-oxy-benzylalkohol wurden in 10  $cm^3$  Methanol gelöst und mit 0.56 g Kaliumhydroxyd und 2 g Jodmethyl vier Stunden im Einschlußrohr auf 100° erhitzt. Vor Öffnen des Rohres, in welchem ziemlicher Überdruck herrscht, wird es zweckmäßig mit einer Eis-Kochsalzmischung gekühlt, da sonst ein Teil des Röhreninhalts verspritzt. Nach Vertreiben des überschüssigen Jodmethyls und des Methanols am Wasserbade wurde der Rückstand in Äther aufgenommen und mit verdünnter Kalilauge gewaschen. Der leicht kristallisierende Ätherrückstand wurde durch Umkristallisieren aus Ligroin gereinigt bis zum konstanten Schmp. 107—108° (korr.)

0.0502 g Substanz gaben 0.0415 g AgCl (Carius).

$C_8H_9O_2Cl$ . Ber.: Cl 20.55%.

Gef.: Cl 20.45%.

Die neben dem Alkohol bei der Disproportionierung gebildete Säure war nach einmaligem Umkristallisieren aus Wasser rein. Aus der Mutterlauge wurden weitere Säuremengen gewonnen. Insgesamt wurden 4.15 g der bekannten 2-Chlor-3-oxy-benzoessäure vom Schmp. 156° erhalten (96% d. Th.), deren wässrige Lösung violette Eisen(3)chloridreaktion zeigte.

#### 2,6-Dichlor-3-oxy-benzaldehyd.

Darstellung: Die Chlorierung zum Diprodukt wurde analog der beim Monoprodukt angegebenen durchgeführt, nur wurde die doppelte Menge Chlor eingeleitet. Die beim Erkalten des Reaktionsgemisches ausgefallenen Kristalle (22.2 g) zeigten schon den Schmp. 137° und waren nach einmaligem Umkristallisieren aus kochendem Wasser rein. Es wurden 19.7 g vom Schmp. 140.5° (korr.) erhalten, d. s. 51.5% d. Th. Aus den Mutterlauge konnte nichts Einheitliches mehr isoliert werden.

Eliminierung der Aldehydgruppe: 7.7 g Substanz ( $\frac{1}{25}$  Mol) vom Schmp. 140.5° wurden bei 60—70° in 50  $cm^3$  50%ige Kalilauge eingetragen. Das anfangs ausgefallene gelbe Phenolat geht sehr langsam in Lösung, während ein farbloser, kristallinischer Niederschlag auftritt. Erst nach vierstündigem Erhitzen war alles Phenolat verschwunden. Beim Erwärmen auf 80° trat völlige Lösung ein. Nach Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure konnte intensiver Geruch nach Halogenphenolen beobachtet werden. Aus der mit Natriumbikarbonat übersättigten Lösung wurden durch Extraktion mit Äther 6.1 g 2,4-Dichlorphenol vom Schmp. 42° erhalten, d. s. 93.8% d. Th.

Darstellung des Benzoates: 1.6 g ( $\frac{1}{100}$  Mol) 2,4-Dichlorphenol wurden in 40  $cm^3$  Natronlauge (enthaltend

<sup>9</sup> Kohn und Sußmann, Monatsh. Chem. **46**, 1925, S. 539, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) **134**, 1925, S. 539.

0.4 g Natriumhydroxyd) gelöst und mit 1.4 g ( $\frac{1}{100}$  Mol) Benzoylchlorid, welches in zwei Teilen eingetragen wurde, geschüttelt. Schon nach kurzer Zeit bildet sich ein farbloser Niederschlag, welcher nach Umkristallisieren aus Alkohol den Schmp. 96.5° zeigt. Der Schmp. und der Misch-Schmp. des auf gleiche Weise dargestellten Benzoates von 2,4-Dichlorphenol, welches nach M. K o h n und S. S u ß m a n n<sup>9</sup> durch direkte Chlorierung von Phenol in Eisessig dargestellt wurde, lagen bei 95.5°.

#### 2, 4, 6 - T r i c h l o r - 3 - o x y - b e n z a l d e h y d .

Darstellung: 16 g der bei vorhergehenden Chlorierungen des *m*-Oxybenzaldehyds erhaltenen Rückstände, aus denen keine einheitlichen Chlorierungsprodukte mehr zu isolieren waren, wurden in möglichst wenig Eisessig gelöst und wieder Chlorgas eingeleitet, bis keine Gewichtszunahme mehr zu beobachten war, dazu waren zirka zwei Stunden nötig. Auf analoge Weise wie früher wurden durch mehrmaliges Umkristallisieren aus 50%iger Essigsäure 14 g vom Schmp. 113° erhalten.

Eliminierung der Aldehydgruppe: 2.8 g ( $\frac{1}{50}$  Mol) Substanz vom Schmp. 113° wurden ebenso wie das Dichlorderivat mit 20 cm<sup>3</sup> 50%iger Kalilauge durch vier Stunden auf 60—70° erwärmt. Gegen Ende der Reaktion trat Trübung der Lösung ein, schließlich erstarrte sie. Ausäthern der bikarbonatalkalischen Lösung und Kristallisation des Ätherrückstandes aus 50%iger Essigsäure ergab 2.2 g 2,4,6-Trichlorphenol vom Schmp. 68°, d. s. 89.9% d. Th. Ein Misch-Schmp. mit einem durch direkte Chlorierung von Phenol erhaltenen Produkt lag bei 67.5°.

Darstellung des Benzoats: 1.9 g wurden auf die beim Dichlorphenol angegebene Weise in die Benzoylverbindung übergeführt. Nach mehrmaliger Kristallisation aus Alkohol wurden Kristalle vom Schmp. 73—74° erhalten. Da in der Literatur<sup>10</sup> der Schmp. des 2,4,6-Trichlorphenylbenzoats mit 70° angegeben ist, wurde es auch aus Trichlorphenol, welches durch direkte Chlorierung von Phenol erhalten wurde, hergestellt, wobei ebenfalls der Schmp. und Misch-Schmp. 73—74° beobachtet werden konnte.

#### 4, 6 - D i b r o m - 3 - o x y - b e n z a l d e h y d .

Darstellung: Die Dibromierung wurde der Monobromierung analog durchgeführt<sup>11</sup>. 12.2 g ( $\frac{1}{10}$  Mol) *m*-Oxybenzaldehyd, in 50 cm<sup>3</sup> Chloroform suspendiert, wurden mit 32 g Brom in 30 cm<sup>3</sup> Chloroform versetzt. Der nach dem Vertreiben des Lösungsmittels verbleibende Rückstand ergab nach Kristallisation aus 50%iger Essigsäure 19.6 g vom Schmp. 139°, d. s. 70% d. Th.

<sup>10</sup> D a c c o m o, Ber. D. ch. G. 78, 1885, S. 1164. <sup>11</sup> Ber. D. ch. G. 62, 1929, S. 1177, Fußnote 20.

Disproportionierung: 18.7 g ( $\frac{1}{15}$  Mol) Substanz vom Schmp. 139° wurden in 80 cm<sup>3</sup> 50%ige Kalilauge eingetragen und drei Stunden auf 60—70° bis zum Verschwinden des gelben Phenolats erhitzt. Es fiel eine graue, kristallinische Masse aus, welche auch beim Erhitzen auf 80° nicht in Lösung ging. Nach weiterem zweistündigem Erhitzen wurde angesäuert, mit Natriumbikarbonat übersättigt und ausgeäthert. Es wurden 10 g Ätherrückstand erhalten, welcher durch Kristallisation aus 50%iger Essigsäure gereinigt wurde.

Der 4,6-Dibrom-3-oxy-benzylalkohol kristallisiert aus verdünnter Essigsäure in rötlichen Nadeln vom Schmp. 161.5° (korr.), welcher auch bei weiterer Kristallisation aus kochendem Toluol konstant blieb. Die Löslichkeitsverhältnisse gleichen denen des 2-Chlor-3-oxy-benzylalkohols. Eisen-(3)chlorid gibt mit der wässrigen Lösung eine schwache Violett-färbung, während neutrales und basisches Bleiazetat, Bromwasser und ammoniakalische Silbernitratlösung keine charakteristischen Reaktionen hervorrufen. Von konzentrierter Schwefelsäure wird er mit schmutziggelber Farbe und rotvioletter Fluoreszenz gelöst.

Darstellung des Methyläthers: 2.82 g ( $\frac{1}{100}$  Mol) dieses Alkohols wurden in der berechneten Menge methylalkoholischer Kalilauge gelöst und mit überschüssigem Jodmethyl versetzt. Nach mehrtägigem Stehen kristallisierte der Methyläther in feinen Nadeln aus. Die Reaktion wurde durch Kochen am Rückflußkühler vervollständigt. Durch Umkristallisieren aus Methanol wurden 2.1 g Methyläther vom Schmp. 138.5—139° (korr.) erhalten, d. s. 70% d. Th.

0.1557 g Substanz gaben 0.1977 g AgBr (Carius).

$C_8H_7O_2Br_2$ . Ber.: Br 54.05%.

Gef.: Br 54.04%.

In der Mutterlauge bleibt unverbrauchter Alkohol, welcher in Methanol leichter löslich ist, zurück.

Die bei der Aufarbeitung der Disproportionierung erhaltene bikarbonatalkalische Lösung wurde angesäuert und die ausgefallene Säure durch Ausäthern isoliert. Der Ätherrückstand wurde aus 125 cm<sup>3</sup> kochendem Wasser umkristallisiert. Es wurden 8.6 g der bekannten 4,6-Dibrom-benzoesäure<sup>12</sup> vom Schmp. 201°, d. s. 87% d. Th., erhalten.

#### 2,4,6-Tribrom-3-oxy-benzaldehyd.

Darstellung: Das Tribromderivat konnte analog der Bildung des Monobrom- bzw. Dibromderivats durch Bromierung des *m*-Oxy-benzaldehyds in Chloroform mit der berechneten Menge Brom nicht hergestellt werden, entgegen einer Angabe von Hodgson und Beard<sup>13</sup>. 12.2 g ( $\frac{1}{10}$  Mol)

<sup>12</sup> Coppadoro, Gazz. chim. 32, II, S. 337. Robertson, Journ. Chem. Soc. London 81, S. 1483. <sup>13</sup> Journ. Chem. Soc. London 127, 1925, S. 875; Chem. Centr. II, 1925, S. 21.

*m*-Oxy-benzaldehyd wurden, wie beim Diderivat angegeben worden ist, mit 48 g ( $\frac{3}{10}$  Mol) Brom bromiert. Die Reaktionslösung wurde über Nacht stehen gelassen und dann noch einige Stunden am Rückflußkühler gekocht. Trotzdem war nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels noch viel unverbrauchtes Brom vorhanden. Beim Umkristallisieren wurde fast quantitativ 4,6-Dibrom-3-oxy-benzaldehyd vom Schmp. 139° erhalten. Es bleibt also unter diesen Bedingungen die Bromierung beim Diderivat stehen, trotz überschüssigen Broms.

Dagegen konnte das Tribromderivat durch Bromieren in Eisessig nach Krause<sup>14</sup> erhalten werden: 12.2 g ( $\frac{1}{10}$  Mol) *m*-Oxy-benzaldehyd wurden in der zehnfachen Menge Eisessig in der Wärme gelöst, allmählich eine Lösung von 50 g Brom in 20 cm<sup>3</sup> Eisessig zugegeben und schließlich eine Stunde am Wasserbad erwärmt. Die Lösung wurde in  $\frac{3}{4}$  l Wasser gegossen und die Fällung aus 50%iger Essigsäure umkristallisiert. Ausbeute: 32.5 g vom Schmp. 119.5°.

Eliminierung der Aldehydgruppe: 14.4 g ( $\frac{1}{25}$  Mol) Substanz vom Schmp. 119.5° wurden wie früher mit 50 cm<sup>3</sup> 50%iger Kalilauge übergossen und unter Rühren auf 60–70° erhitzt. Schon nach einer halben Stunde ist fast alles gelbe Phenolat umgesetzt. Nach insgesamt zweistündigem Erhitzen wurde die ausgefallene kristallinische Masse mit Wasser in Lösung gebracht und auf die gewohnte Weise aufgearbeitet. Der Ätherrückstand (13 g) wurde in 250 cm<sup>3</sup> 50%iger Essigsäure heiß gelöst und von einem geringen öligen Rückstand abgegossen. Beim Erkalten wurden 11.1 g 2,4,6-Tribromphenol vom Schmp. 93.5° und durch Fällung der Mutterlauge mit Wasser weitere 0.9 g erhalten, insgesamt also 12 g, d. s. 93.7% d. Th. Durch eine weitere Kristallisation wurde der in der Literatur angegebene Schmp. 95° erreicht, welcher auch beim Vermischen mit einer durch direkte Bromierung von Phenol erhaltenen Substanz keine Depression zeigte.

Darstellung des Methyläthers: 3.3 g ( $\frac{1}{100}$  Mol) 2,4,6-Tribromphenol wurden in der berechneten Menge Kalilauge gelöst und mit 2 g Dimethylsulfat geschüttelt. Es fällt sofort der Methyläther aus, bis schließlich das Reaktionsgemisch erstarrt. Durch Erwärmen auf dem Wasserbade wird die Reaktion zu Ende geführt, worauf mit überschüssiger Kalilauge erwärmt wurde. Beim Abkühlen erstarrt das abgeschiedene Öl sofort. Die alkalische Lösung wurde abgegossen und die Kristallmasse aus Alkohol umkristallisiert. Ausbeute: 3 g vom Schmp. und Misch-Schmp. 88°.

Bestimmung der Ameisensäure: Die nach der Isolierung des Tribromphenols zurückbleibende bikarbonatalkalische Lösung wurde mit Phosphorsäure angesäuert und

<sup>14</sup> Ber. D. ch. G. 32, 1899, S. 122; Krause erwähnt die Bromierung in Eisessig zum Triderivat, ohne nähere Angaben zu machen, unter Hinweis auf eine schwer zugängliche Dissertation (Heidelberg 1893).

zwei Stunden am Rückflußkühler gekocht, um alle Kohlensäure auszutreiben, und schließlich wurde die Ameisensäure mit Wasserdampf unter Anwendung eines Aufsatzes überdestilliert. Nachdem bei angenähert gleich gehaltenem Volumen der Destillationsflüssigkeit (zirka  $\frac{1}{2}$  l) zwei Liter Destillat erhalten wurden, von denen jeder zirka 30% der erwarteten Säuremenge enthielt (je 0.6 g), sank die übergehende Säuremenge in den folgenden Destillaten sehr rasch, der dritte Liter Destillat enthielt nur mehr 8%. Durch starkes Einengen der Destillationsflüssigkeit während der Destillation mit Wasserdampf bis zur Kristallisation der Salze kann die Ameisensäure rascher und fast vollständig übergetrieben werden.

Die quantitative Bestimmung der Ameisensäure wurde nach der Sublimatmethode in der von Franzen und seinen Mitarbeitern<sup>5</sup> angegebenen Modifikation durchgeführt. Im ersten und zweiten Liter Destillat wurde die Bestimmung nach Neutralisation mit Natronlauge und Einstellen auf die von Franzen und seinen Mitarbeitern angegebene Maximalkonzentration von 0.5 g im Liter gesondert durchgeführt. Die folgenden Destillate wurden nach Neutralisation mit Natronlauge auf ein dieser Maximalkonzentration entsprechendes Volumen eingengt, und dann die Bestimmung der Ameisensäure vorgenommen. Die der Sublimatmethode vorhergehende Titration ergibt die Gesamtazidität der Wasserdampfdestillate, welche mit der durch die Sublimatmethode erhaltenen Ameisensäuremenge gut übereinstimmte (erstere waren um 3–6% höher). Die drei Ameisensäurebestimmungen ergaben: 5.938 g, 5.753 g, 6.177 g Kalomel, entsprechend: 0.58 g, 0.56 g, 0.60 g Ameisensäure. Insgesamt wurden also 1.74 g Ameisensäure nachgewiesen, anstatt 1.84 g d. Th., d. s. 94.5%.

---