

# Zur Kenntnis der Cannizzaroschen Reaktion

(II. Mitteilung)

Von

GUNTHER LOCK

Aus dem Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule  
in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Dezember 1932)

In der vorliegenden Arbeit wurden weitere Halogenderivate des *m*-Oxybenzaldehydes bzw. deren Methyläther in ihrem Verhalten gegen Kalilauge untersucht<sup>1</sup>, insbesondere wurden gemischthalogenhaltige Derivate, nämlich Chlor-brom-oxy-benzaldehyde hergestellt und der Cannizzaro-Reaktion unterworfen. Zu diesem Zwecke wurde die Bromierung des 2-Chlor- und des 2, 6-Dichlor-3-oxy-benzaldehydes durchgeführt.

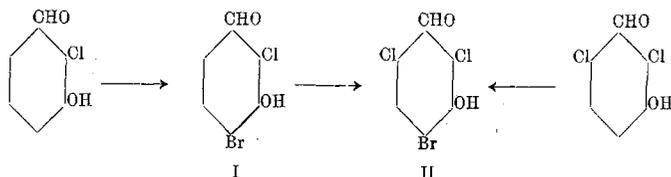
2-Chlor-3-oxy-benzaldehyd wurde mit 1 Mol Brom sowohl in Chloroform als auch in Eisessig bromiert. Bei Anwendung von Chloroform als Lösungsmittel wurden unschwer zirka 83% der Theorie eines Monobromproduktes vom Schmp. 139—140° erhalten, während in Eisessiglösung nach oftmalig wiederholter Kristallisation nur zirka 27% desselben Monobromproduktes isoliert werden konnten; der Hauptteil war eine Gemenge, welches durch Kristallisation nicht vollständig trennbar war. Während also bei der Monobromierung in Chloroform hauptsächlich das Monobromprodukt vom Schmp. 139—140° gebildet wird, entsteht bei Verwendung von Eisessig als Lösungsmittel anscheinend in überwiegender Menge daneben noch ein anderes Isomeres, denn der nach Abtrennung des Monobromproduktes vom Schmp. 139—140° erhaltene Rückstand ergab bei der Weiterbromierung in Eisessig mit überschüssigem Brom fast quantitativ dasselbe Dibromderivat, das auch bei der direkten Bromierung des 2-Chlor-3-oxy-benzaldehyds mit 2 Molen Brom beobachtet wurde.

Als Eintrittsstelle des Bromatoms ist entweder die Stellung 4 oder 6 zu erwarten. Von den entsprechenden Monobrom-2-chlor-3-oxy-benzoesäuren ist nur die durch Bromieren von 2-Chlor-3-

<sup>1</sup> Monatsh. Chem. 55, 1930, S. 307, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 139, 1930, S. 199.

oxy-benzoessäure erhältliche 6-Brom-2-chlor-3-oxy-benzoessäure vom Schmp. 116—118° bekannt geworden<sup>2</sup>, deren Konstitution unter anderem durch die sterische Hinderung, die sie der Veresterung entgegengesetzt, erhärtet wird. Das durch Bromierung von 2-Chlor-3-oxy-benzaldehyd erhaltene Monobromprodukt vom Schmp. 139 bis 140° konnte aber in eine Monobrom-2-chlor-3-oxy-benzoessäure vom Schmp. 206° übergeführt werden, für die also die Stellung 4 des Bromatoms folgt.

Die Stellung des Bromatoms im Monobrom-2-chlor-3-oxy-benzaldehyd (I) konnte aber auch auf direktem Wege, durch Überführen mit der molekularen Menge Chlors in einen Dichlorbrom-oxy-benzaldehyd (II) ermittelt werden, welcher auch durch Bromieren von 2,6-Dichlor-3-oxy-benzaldehyd erhalten werden konnte:

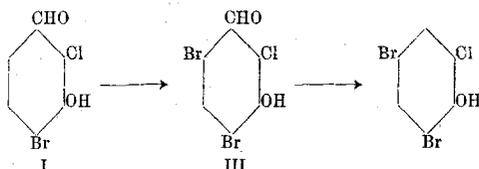


Die Bromierung des 2-Chlor-3-oxy-benzaldehydes in Chloroformlösung mit 2 Molen Brom hatte trotz stundenlangem Kochen nicht den gewünschten Erfolg; es konnte aus dem Reaktionsprodukt kein Dibromderivat isoliert werden. Als bei einer Wiederholung des Versuches zufällig Wasser zum Reaktionsgemisch gelangte, konnte durch mehrmaliges Umkristallisieren des öligen Chloroformrückstandes zirka 43% der Theorie eines Dibromderivates vom Schmp. 104—105° isoliert werden. Leicht und fast augenblicklich gelang, wie schon erwähnt, die Darstellung des Dibromderivates in Eisessig. Hier liegen also die Verhältnisse ähnlich, wie bei der Bromierung des *m*-Oxy-benzaldehydes mit drei Molen Brom<sup>1</sup>. Auch dort findet bei Anwendung von Chloroform als Lösungsmittel trotz längerem Kochen keine Bildung von Tribrom-oxy-benzaldehyd statt, während es mit Eisessig als Lösungsmittel schon bei mäßiger Wärme quantitativ gebildet wird.

Als Eintrittsstelle der Bromatome sind die Stellungen 4 und 6 anzunehmen, so daß im Dibromprodukt ein 2-Chlor-4,6-dibrom-3-oxy-benzaldehyd (III) vorliegt. Damit in Übereinstimmung steht auch seine Bildung bei der Weiterbromierung des

<sup>2</sup> MARTINI, Gazz. chim. 31, 1901, (II), S. 368; COPPADORO, Gazz. chim. 32, 1902, (I), S. 550.

2-Chlor-4-brom-3-oxy-benzaldehydes (I) sowie seine Überführung in das bekannte 2-Chlor-4, 6-dibrom-phenol:



Die Bromierung des 2, 6-Dichlor-3-oxy-benzaldehydes sowohl in Eisessig als auch in Chloroform als Lösungsmittel ergab ein Monobromderivat vom Schmp. 104—105°. Dieser Monobrom-dichlor-3-oxy-benzaldehyd, welcher, wie schon erwähnt wurde, auch durch Chlorierung des 2-Chlor-4-brom-3-oxy-benzaldehyd (I) entsteht, konnte in das bekannte 2, 4-Dichlor-6-bromphenol übergeführt werden, woraus seine Konstitution als ein 2, 6-Dichlor-4-brom-3-oxy-benzaldehyd (II) folgt.

Die chemischen und physikalischen Eigenschaften der beiden neuen Aldehyde II und III zeigen weitgehende Ähnlichkeit. Beide haben denselben Schmp. 104—105° und geben bei der Bestimmung des Mischschmelzpunktes keinerlei wesentliche Depression. Die Möglichkeit einer Identität beider, nämlich des Chlor-dibrom-oxy-benzaldehydes und des Brom-dichlor-oxy-benzaldehydes, unter Annahme der Verdrängung eines Halogens durch das andere, war insbesondere durch die von HODGSON und SMITH<sup>3</sup> in letzter Zeit beobachteten Wanderungen und Verdrängungen von Nitrogruppen bei der Bromierung, bzw. von Bromatomen bei der Nitrierung durchaus gegeben.

Die analytischen Bestimmungen des Chlors und des Broms nebeneinander ergaben aber, daß es sich hier tatsächlich um ein Monochlor-dibrom- (II) bzw. Monobrom-dichlor- (III) Derivat des *m*-Oxy-benzaldehydes handelt. Außerdem gab Aldehyd (II) einen Methyläther vom Schmp. 82°, Aldehyd (III) einen solchen von 100°. Auch bei diesen Methyläthern versagt die Mischprobe, der Mischschmelzpunkt liegt zwischen beiden Schmelzpunkten. Es liegt hier einer jener seltenen Fälle vor, bei dem die Bestimmung der Identität zweier Stoffe durch die Mischprobe versagt<sup>4</sup>.

<sup>3</sup> Journ. Chem. Soc. London 133, 1931, S. 1500; Chem. Centr. (II) 1931, S. 1699.

<sup>4</sup> AUWERS, TRAUN und WELDE, Ber. D. ch. G. 32, 1899, S. 3320; WALLACH, Liebigs Ann. 336, 1904, S. 16; DIELS und STEPHAN, Ber. D. ch. G. 40, 1907, S. 4339; H. MEYER, BROD und SOYKA, Monatsh. Chem. 34, 1913, S. 1125, 1135, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 122, 1913, S. 1125, 1135; H. MEYER

In der ersten Mitteilung<sup>1</sup> wurde die Einwirkung von Kalilauge auf Halogen-benzaldehyde untersucht, welche noch eine freie Hydroxylgruppe in *m*-Stellung enthalten. Im folgenden wurden die Versuche auch auf die entsprechenden Anisole ausgedehnt, deren Darstellung, soweit sie noch nicht bekannt waren, meist in bikarbonatalkalischer Lösung aus den entsprechenden Phenol-aldehyden mit Dimethylsulfat erfolgte. Das Verhalten dieser Derivate mit einer durch Verätherung verschlossenen Hydroxylgruppe war in allen untersuchten Fällen dem der Aldehyde mit freier Aldehydgruppe völlig analog. Es sind also die Abspaltungsreaktionen der Aldehydgruppe durchaus nicht auf Derivate mit freier Hydroxylgruppe in *m*-Stellung beschränkt.

Die Aufarbeitung von Disproportionierungen als auch von Eliminierungsreaktionen von Aldehyden ohne freie Hydroxylgruppe vereinfacht sich gegen früher, da einerseits die Produkte der Cannizzaro-Reaktion durch einfaches Ausäthern des verdünnten Reaktionsgemisches voneinander getrennt werden können, andererseits die gebildeten Anisole durch Filtration meist isolierbar sind. Verseifungen von Methoxylgruppen, wie sie nach PSCHORR<sup>5</sup> bei der Disproportionierung von 5-Brom-veratrumaldehyd stattfinden, konnten in keinem Falle beobachtet werden. Die Eliminierungsreaktionen wurden immer durch Bestimmung der gebildeten Ameisensäure ergänzt, u. zw. nach vorhergehender Wasserdampfdestillation, der von sonstigen organischen Reaktionsprodukten durch Filtration oder durch Ausäthern in alkalischer Lösung befreiten Lösung, nach Ansäuern mit Schwefelsäure oder besser mit Phosphorsäure. In den Destillaten wurde durch Titration neutralisiert und die Ameisensäure nach der Sublimatmethode als Kalomel gewogen<sup>6</sup>.

Die in der ersten Mitteilung gemachte Beobachtung, daß nur jene Derivate die Aldehydgruppe bei der Behandlung mit Kalilauge abspalten, welche beide orthoständigen Wasserstoffatome substituiert enthalten, wurde neuerlich bestätigt. Aus den 2, 6-Dichlor-, 2, 4, 6-Trichlor-, 2, 4, 6-Tribrom-, 2-Chlor-4, 6-dibrom- und 4-Brom-2, 6-dichlor-Derivaten des *m*-Methoxy-benzaldehyds wurden die entsprechenden Anisole, nämlich 2, 6-Dichlor-anisol,

und BEER, Monatsh. Chem. 34, 1913, S. 1202, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 122, 1913, S. 1202; R. MEYER und W. MEYER, Ber. D. ch. G. 51, 1918, S. 1578; 52, 1919, S. 1249.

<sup>5</sup> Liebigs Ann. 391, 1912, S. 32.

<sup>6</sup> J. prakt. Chem. (2) 80, 1909, S. 368: 83, 1911, S. 323.

2, 4, 6-Trichlor- bzw. Tribrom-anisol, 2-Chlor-4, 6-dibrom-anisol und 4-Brom-2, 6-dichlor-anisol, neben Ameisensäure erhalten. Ebenso ergaben die 2-Chlor-4, 6-dibrom- bzw. 4-Brom-2, 6-dichlor-Derivate des *m*-Oxy-benzaldehyds, wie schon in anderem Zusammenhange erwähnt wurde, neben Ameisensäure 2-Chlor-4, 6-dibrom-phenol bzw. 4-Brom-2, 6-dichlor-phenol.

Der 2-Chlor-3-methoxy-benzaldehyd und der 4, 6-Dibrom-3-methoxy-benzaldehyd hingegen gaben analog den nicht methylierten Produkten glatte Disproportionierung. Es entstanden 2-Chlor-3-methoxy-benzoesäure, welche HODGSON und BEARD<sup>7</sup> durch Oxydation des Aldehyds mit Permanganat erhielten, und 2-Chlor-3-methoxy-benzylalkohol, der mit der in der ersten Mitteilung durch Disproportionierung von 2-Chlor-3-oxy-benzaldehyd und folgender Methylierung des dabei entstandenen 2-Chlor-3-oxy-benzylalkohols erhaltenen Verbindung identisch war. Ebenso gibt 4, 6-Dibrom-3-methoxy-benzaldehyd den entsprechenden Benzylalkohol, welcher ebenfalls mit der durch Disproportionierung des Oxy-aldehyds<sup>1</sup> und folgender Methylierung hergestellten Verbindung identisch war, neben der noch nicht beschriebenen 4, 6-Dibrom-3-methoxy-benzoesäure vom Schmelzpunkt 202·5°.

Ebenso glatt unterliegt schließlich auch der 2-Chlor-4-brom-3-oxy-benzaldehyd wie auch sein Methyläther der Cannizzaro-Reaktion unter Bildung der entsprechenden Benzylalkohole und Benzoensäuren.

Da bisher Eliminierungen von Aldehydgruppen nur durch Behandlung mit 50%iger Kalilauge erzielt wurden, wäre es leicht denkbar, daß bei Anwendung weniger starker Kalilauge die Reaktion einen anderen Verlauf nähme, z. B. im Sinne einer Cannizzaro-Reaktion. Diesbezügliche Versuche mit 25%iger bzw. 10%iger Kalilauge gaben aber ebenfalls Eliminierung der Aldehydgruppe. Die mit 2, 4, 6-Tribrom-3-methoxy-benzaldehyd ausgeführten Parallelversuche mit 50, 25 und 10%iger Kalilauge gaben unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen (2 Stunden, 60—70°) folgende Ausbeuten:

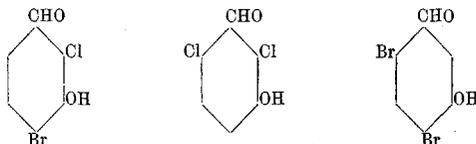
Konzentration der Kalilauge in Gewichtsprozenten	Ausbeute an Anisol bzw. Ameisensäure in Proz. d. Theorie
50	88
25	41
10	21

<sup>7</sup> Journ. Chem. Soc. London 128, 1926, S. 147; Chem. Centr. (I) 1926, S. 2573.

Diese Werte sind von keiner besonderen Genauigkeit, da in unhomogenem System unter gelegentlichem Schütteln gearbeitet wurde, genügen in diesem Falle aber vollständig. Wegen der größeren Genauigkeit und der einfacheren Ermittlung wurde bei Anwendung von 25- bzw. 10%iger Kalilauge nicht das gebildete Anisol, sondern die entstandene Ameisensäure bestimmt.

Durch entsprechende Erhöhung der Reaktionszeit kann auch bei Anwendung verdünnterer Kalilauge als 50%iger ein vollständiger Umsatz erzielt werden. So wurden aus 2, 4, 6-Trichlor-3-methoxy-benzaldehyd nach 5stündigem Erhitzen mit 25%iger Kalilauge auf 60—70° am Rückflußkühler über 90% der Theorie an Anisol bzw. Ameisensäure erhalten.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß bei allen bisher untersuchten Derivaten des *m*-Oxy-benzaldehydes bzw. deren Methyläther nur jene die Aldehydgruppe unter dem Einfluß von Kalilauge abspalten, welche die beiden zur Formylgruppe in *o*-Stellung befindlichen Wasserstoffatome durch Halogenatome substituiert haben. Von den untersuchten Dihalogenderivaten, welche die Substituenten in *o*- oder *p*-Stellung in den drei möglichen Anordnungen, nämlich 2, 4-, 2, 6- und 4, 6- enthalten, gibt nur das 2, 6-Derivat unter Eliminierung der Aldehydgruppe das entsprechende Phenol, während die beiden anderen untersuchten Diderivate in normaler Weise disproportionieren.



Die untersuchten Triderivate, welche ja alle drei bevorzugten Wasserstoffatome substituiert enthalten (2, 4, 6-Trichlor- und Tribrom-, 2-Chlor-4, 6-dibrom und 2, 6-Dichlor-4-brom-Derivat), spalten alle mit Kalilauge die Aldehydgruppe unter Bildung des entsprechenden Halogenphenols und von Ameisensäure ab.

### Beschreibung der Versuche.

(Mitbearbeitet von Wilhelm Hosaeus jun.)

#### 2-Chlor-3-methoxy-benzaldehyd.

2-Chlor-3-oxy-benzaldehyd gibt bei der Methylierung mit Jodmethyl und Kalilauge ein Produkt, welches bei der Kristallisation aus Alkohol immer ölige Abscheidungen bildet, es scheint die Methylierung nicht vollständig vor sich gegangen zu sein.

Sehr leicht gelingt aber die Methylierung mit Dimethylsulfat und Natriumbikarbonat <sup>7</sup>.

Disproportionierung: 8.5 g ( $\frac{1}{20}$  Mol) 2-Chlor-3-methoxybenzaldehyd wurden mit 100 g 50%iger Kalilauge 4—5 Stunden am Wasserbad unter gelegentlichem Schütteln auf 60—70° (innen) erwärmt. Der anfangs an der Oberfläche schwimmende geschmolzene Aldehyd geht nach und nach in eine feste Masse über, so daß der Endpunkt der Disproportionierung leicht zu erkennen ist. Nach Verdünnung mit Wasser wurde der unlösliche Benzylalkohol abfiltriert und alkalifrei gewaschen (3.4 g). Er zeigte nach einmaliger Kristallisation aus Benzol den Schmelzpunkt 107—108° (korr.). Der Mischschmelzpunkt mit 2-Chlor-3-methoxybenzylalkohol <sup>1</sup> gab keine Depression.

Durch Ansäuern des Filtrates wurden 3.8 g Säure vom Schmelzpunkt 158° erhalten, die nach Kristallisation aus Wasser den von HODGSON und BEARD <sup>7</sup> für 2-Chlor-3-methoxybenzoesäure angegebenen Schmelzpunkt 160° (korr.) zeigte.

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

Der als Ausgangsprodukt benötigte 2, 6-Dichlor-3-oxybenzaldehyd wurde aus den bei der Monochlorierung des *m*-Oxybenzaldehyds anfallenden Rückständen, aus denen auf einfache Weise kein einheitliches Produkt mehr isoliert werden konnte, durch Chlorieren mit einem weiteren Mol Chlor in Eisessiglösung unter den früher angegebenen Bedingungen <sup>1</sup> erhalten. Die aus dem Reaktionsprodukt beim Erkalten ausfallende Kristallmasse war nach Kristallisation aus Wasser unter Zusatz von etwas Essigsäure rein, Schmelzpunkt 140.5° (korr.). Aus zirka 40 g Rückständen wurden 32 g 2, 6-Dichlor-3-oxybenzaldehyd erhalten.

Der Methyläther wurde wieder mit Dimethylsulfat und Natriumbikarbonat hergestellt, zeigte aber unscharfen Schmelzpunkt. Bei nochmaliger Methylierung des Reaktionsproduktes wurde der scharfe Schmelzpunkt 103—104° erhalten, HODGSON und BEARD <sup>7</sup> geben 102° an.

Eliminierung der Aldehydgruppe: 4.1 g ( $\frac{1}{30}$  Mol) 2, 6-Dichlor-3-methoxybenzaldehyd wurden auf analoge Weise, wie bei der Disproportionierung des 2-Chlor-3-methoxybenzaldehyds angegeben wurde, mit 50%iger Kalilauge behandelt, wobei das Ausgangsprodukt nach kurzer Zeit niederschmilzt. Nach Verdünnen und Ausäthern wurden 3 g eines hellen Öles erhalten, welches nach mehrstündigem Stehen in der Kälte völlig erstarrt, Schmelz-

punkt 27—28°, in Übereinstimmung mit dem in der Literatur für 2,4-Dichlor-anisol angegebenen Schmelzpunkt<sup>8</sup>. Nach Kristallisation aus Methanol blieb der Schmelzpunkt unverändert. Die Ausbeute betrug 2·7 g, d. s. 76% d. Th.

Die alkalische Lösung wurde angesäuert und mit Wasserdampf destilliert. Die vereinigten Destillate wurden auf 2 l aufgefüllt und in einem aliquoten Teil die Ameisensäure nach der Sublimatmethode bestimmt. Gefunden: 7·117 g Kalomel, entsprechend 0·6954 g Ameisensäure anstatt 0·92 g, d. s. 75·5% d. Th.

#### 2, 4, 6 - Trichlor - 3 - methoxy - benzaldehyd.

4·8 g ( $\frac{1}{50}$  Mol) 2, 4, 6-Trichlor-3-methoxy-benzaldehyd vom Schmelzpunkt 76°<sup>7</sup> wurden mit 50 g 25%iger Kalilauge am Rückflußkühler wie früher erhitzt. Das abfiltrierte Reaktionsprodukt wog 4 g, d. s. 95% d. Th., und zeigte nach Kristallisation aus Methanol den Schmelzpunkt 59·5°, übereinstimmend mit dem in der Literatur für 2, 4, 6-Trichlor-anisol angegebenen Schmelzpunkt<sup>8</sup>. Im Filtrat wurde wieder die Ameisensäure als Kalomel bestimmt. Gefunden: 8·638 g Kalomel, entsprechend 0·8442 g Ameisensäure anstatt 0·92 g, d. s. 91·8% d. Th.

#### 4, 6 - Dibrom - 3 - methoxy - benzaldehyd.

Disproportionierung: 14·7 g ( $\frac{1}{20}$  Mol) 4, 6-Dibrom-3-methoxy-benzaldehyd<sup>9</sup> wurden analog dem 2-Chlor-derivat mit 50%iger Kalilauge in Reaktion gebracht. Durch Filtrieren des erkalteten Reaktionsgemisches wurden 7 g Alkohol erhalten, welcher nach zweimaliger Kristallisation aus Methanol den Schmelzpunkt 139° (korr.) zeigte. Der Mischschmelzpunkt mit 4, 6-Dibrom-3-methoxy-benzylalkohol<sup>1</sup> zeigte keine Depression.

Das Filtrat lieferte nach dem Ansäuern 8 g Säure, welche, aus Wasser unter Zusatz von Methanol umkristallisiert, den Schmelzpunkt 200° zeigte. Eine weitere Kristallisation ergab den scharfen Schmelzpunkt 202·5° (korr.).

0·0965 g bzw. 0·1428 g Substanz gaben 0·1178 g AgBr (CARIUS) bzw. 0·1082 g AgJ (ZEISEL).

$C_7H_3O_3Br_2(OCH_3)$ . Ber. Br 51·6,  $CH_3O$  10·0%.

Gef. Br 51·96,  $CH_3O$  10·0%.

<sup>8</sup> HUGOUNENG, Ann. chim. (6) 20, S. 510.

<sup>9</sup> HODGSON und BEARD, Journ. Chem. Soc. London 127, 1925, S. 875; Chem. Centr. (II) 1925, S. 21.

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

Die Methylierung des 2, 4, 6-Tribrom-3-oxy-benzaldehyds mit Dimethylsulfat und Kalilauge ergab ein unreines Produkt; besser gelang die Methylierung bei Anwendung von Natriumbikarbonat.

18 g ( $\frac{1}{20}$  Mol) 2, 4, 6-Tribrom-3-oxy-benzaldehyd wurden mit 10 g Natriumbikarbonat und 50 cm<sup>3</sup> Wasser erwärmt und die Lösung filtriert. Die dunkle Lösung wurde noch heiß mit 10 g Dimethylsulfat in mehreren Teilen versetzt, wobei unter starker Erwärmung der Methyläther ausfällt. Der rohe Methyläther wurde aus der zehnfachen Menge Äthylalkohols umkristallisiert: Ausbeute 15.4 g, d. s. 82% d. Th.

0.1024 g bzw. 0.2480 g Substanz gaben 0.1554 g AgBr (CARIUS) bzw. 0.15 g AgJ (ZEISEL).

C<sub>7</sub>H<sub>2</sub>OBr<sub>3</sub>(OCH<sub>3</sub>). Ber. Br 64.34, CH<sub>3</sub>O 8.3%.

Gef. Br 64.58, CH<sub>3</sub>O 8.0%.

Der 2, 4, 6-Tribrom-3-methoxy-benzaldehyd kristallisiert in schwach verfärbten Nadeln vom Schmp. 113° (korr.). Der Mischschmelzpunkt mit dem bei 119.5° schmelzenden freien Phenolkörper lag unter 90°.

Durch Oxydation wurde die ebenfalls nicht beschriebene 2, 4, 6-Tribrom-3-methoxy-benzoesäure erhalten.

5.6 g dieses Aldehydes wurden in 150 cm<sup>3</sup> Wasser verteilt und allmählich eine Lösung von 1.58 g Kaliumperganganat in 200 cm<sup>3</sup> Wasser zugegeben. Schließlich wurde die Reaktion durch Erwärmen auf dem Wasserbade vervollständigt. Die auf übliche Weise erhaltene Rohsäure wurde durch wiederholte Kristallisation aus 50%iger Essigsäure gereinigt und zeigte den Schmp. 154° (korr.). Die Ausbeute betrug 3 g, d. s. 51.7% d. Th.

0.1484 g Substanz gaben 0.2134 g AgBr (CARIUS).

C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>Br<sub>3</sub>. Ber. Br 61.66%.

Gef. Br 61.2%.

Eliminierung der Aldehydgruppe: 6.2 g ( $\frac{1}{60}$  Mol) 2, 4, 6-Tribrom-3-methoxy-benzaldehyd wurden mit 25 cm<sup>3</sup> 50%iger Kalilauge zwei Stunden auf 60—70° (innen) erwärmt, wobei das anfangs unverändert aussehende Produkt zu einem harten Kuchen wird, welcher erst bei höherem Erhitzen, auf zirka 90°, niederschmilzt. Durch Verdünnen mit Wasser und Filtrieren wurden 5 g Substanz vom Schmp. 88° isoliert, d. s. 88% d. Th., welche aus Alkohol in farblosen Kristallen erhalten werden. Der Mischschmelzpunkt mit einem durch Methylierung von sym. Tribrom-

phenol mit Dimethylsulfat<sup>10</sup> erhaltenen 2, 4, 6-Tribrom-anisol gab keine Depression.

Eliminierung mit 25%iger bzw. 10%iger Kalilauge: 3·73 g ( $\frac{1}{100}$  Mol) 2, 4, 6-Tribrom-3-methoxy-benzaldehyd wurden mit 30 g 25%iger bzw. 10%iger Kalilauge wie oben erhitzt. Das abfiltrierte Reaktionsprodukt wurde aus Alkohol umkristallisiert und schmolz unscharf unter 70°, es lag wahrscheinlich ein Gemisch von Ausgangskörper mit Tribrom-anisol vor, welches aber bei so kleinen Ansätzen nicht ohne wesentliche Verluste zu trennen ist. Es wurde daher der Reaktionsfortschritt durch die leichter und genauer zu ermittelnde Ameisensäure bestimmt.

a) mit 25 % iger Kalilauge:

Gef. 1·92 g Kalomel, entsprechen 0·1876 g Ameisensäure.

Ber. 0·46 g Ameisensäure, d. s. 40·8% d. Th.

b) mit 10 % iger Kalilauge:

Gef. 1·018 g, 1·006 g Kalomel entsprechen 0·0995 g bzw. 0·0983 g Ameisensäure.

Ber. 0·46 g Ameisensäure, d. s. 21·6, 21·4% d. Th.

### 2 - Chlor - 4 - brom - 3 - oxy - benzaldehyd (I).

Darstellung: 6·3 g ( $\frac{1}{25}$  Mol) 2-Chlor-3-oxy-benzaldehyd wurden in 70 cm<sup>3</sup> Chloroform verteilt, allmählich mit einer Lösung von 6·4 g Brom in 50 cm<sup>3</sup> Chloroform versetzt und schließlich eine Stunde am Rückflußkühler erhitzt. Der nach dem Verdampfen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wurde durch Umkristallisieren aus 50%iger Essigsäure gereinigt und zeigte den Schmelzpunkt 139—140° (korr.). Aus den Mutterlaugen wurde nach Abstumpfen der Essigsäure durch Ausäthern noch 1 g eines Gemenges erhalten, aus dem aber nur mehr 0·2 g Monobromprodukt vom Schmp. 139—140° zu isolieren waren. Die Ausbeute beträgt 8·1 g, d. s. 86% d. Th.

Bei der Bromierung in Eisessig ( $\frac{1}{20}$  Mol Aldehyd in 75 cm<sup>3</sup> Eisessig und 8 g Brom in 25 cm<sup>3</sup> Eisessig) wurden nach Verdünnen mit Wasser und wiederholter Kristallisation der Fällung aus 50%iger Essigsäure nur 3·2 g Monobromprodukt vom Schmp. 139 bis 140° erhalten, d. s. 27% d. Th. Aus den Mutterlaugen wurde auf übliche Weise 7·3 g Rückstand erhalten, aus dem durch weitere Kristallisation nichts Einheitliches mehr zu isolieren war.

<sup>10</sup> KOHN und FINK, Monatsh. Chem. 44, 1923, S. 192, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 132, 1923, S. 192.

Er wurde zur Darstellung von 2-Chlor-4,6-dibrom-3-oxy-benzaldehyd verwendet.

0·1105 g Substanz gaben 0·1546 g (AgCl + AgBr) (CARIUS)<sup>11</sup>.

$C_7H_4O_2ClBr$ . Gef. (AgCl + AgBr) 139·91, Br 33·62%.

Ber. (AgCl + AgBr) 140·64, Br 33·94%.

Der 2-Chlor-4-brom-3-oxy-benzaldehyd bildet farblose Nadeln vom Schmp. 139—140° (korr.), der Mischschmelzpunkt mit dem bei 139° schmelzenden 2-Chlor-3-oxy-benzaldehyd ergab eine starke Depression (110°). Er ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, kochendem Benzol und Chloroform, weniger löslich in heißem Wasser, fast unlöslich in der Kälte, schwer löslich in kaltem Benzol und in 50%iger Essigsäure. Die wässrige Lösung gibt mit Eisen(3)chlorid eine undeutliche, sofort verschwindende Violettfärbung, während Alkalien grüngelb färben. Bromwasser und ammoniakalische Silbernitratlösung sind ohne sichtbare Einwirkung, neutrales und basisches Bleiazetat geben farblose, flockige Niederschläge, welche leicht löslich in Essigsäure sind. Die feste Substanz färbt sich beim Übergießen mit konzentrierter Schwefelsäure braun und geht mit grüngelber Färbung in Lösung.

Darstellung des Methyläthers: 2·35 g ( $\frac{1}{100}$  Mol) Substanz wurden mit 10 cm<sup>3</sup> Dimethylsulfat und 10 g Natriumbikarbonat in 40 cm<sup>3</sup> Wasser methyliert. Ausbeute 2 g, d. s. 80% d. Th. Nach Kristallisation aus 60%iger Essigsäure wurde der Schmp. 80·5° (korr.) beobachtet, welcher nach nochmaliger Kristallisation aus Methanol unverändert blieb.

0·1366 g Substanz gaben 0·1812 g (AgCl + AgBr) (CARIUS) und 0·157 g AgCl<sup>12</sup> d. s. 0·1022 g AgBr und 0·079 g AgCl.

$C_8H_6O_2ClBr$ . Gef. (AgCl + AgBr) 132·65, Cl 14·3, Br 31·85%.

Ber. (AgCl + AgBr) 132·72, Cl 14·21, Br 32·03%.

<sup>11</sup> Die Berechnung der Analyse erfolgte in diesem Falle nur aus der Summe der Silbersalze. 100 g Substanz können theoretisch 140·64 g Halogensilber geben; gefunden wurden 139·91. Der Fehler verteilt sich hier fast zu  $\frac{2}{3}$  auf das Silber und nur zu  $\frac{1}{3}$  auf die Halogene. Der obige Fehler von 0·73 erniedrigt sich hier also auf 0·24. Bei Verbindungen, welche durch direkte Bromierung von Chlor-oxy-benzaldehyden erhalten wurden, wurde die Menge des eingetretenen Broms aus der Summe der Silbersalze dadurch bestimmt, daß man die theoretisch errechnete Menge des Chlorsilbers von der Summe der Silbersalze in Abzug bringt und den Rest als Bromsilber betrachtet. In diesem Falle wurden sämtliche Fehler nur auf das Brom allein übertragen.

<sup>12</sup> Die Bestimmung der beiden Halogene nebeneinander wurde durch Überführen des nach CARIUS erhaltenen Gemenges von Chlorsilber und Bromsilber durch Erhitzen im Chlorstrom in reines Chlorsilber durchgeführt.

Darstellung des Aldoximes: 1.2 g Aldehyd (I) wurden in Alkohol gelöst, mit 0.7 g Hydroxylaminchlorhydrat und 1 g Soda in wenig Wasser gelöst, versetzt und über Nacht sich selbst überlassen. Dann wurde die Lösung mit Wasser verdünnt, angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Der kristallisierte Ätherrückstand wurde aus einem Benzol-Toluol-Gemisch (1 : 1) umkristallisiert und 1.1 g farblose Nadeln vom Schmp. 193° (korr.) erhalten.

0.2018 g Substanz gaben 10.2 cm<sup>3</sup> bei 18° und 747.6 mm.

C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>NCIBr. Gef. N 5.82%.

Ber. N 5.59%.

Disproportionierung des Aldehydes (I): 2.3 g Aldehyd (I) ( $\frac{1}{100}$  Mol) wurden mit 50%iger Kalilauge auf übliche Weise bei 60—70° behandelt. Nach sechs Stunden war das schwefelgelbe Phenolat vollständig in Lösung gegangen. Wie ein weiterer Versuch bei 80—90° zeigte, kann bei dieser Temperatur die Reaktionszeit ohne nachteilige Folgen bedeutend herabgesetzt werden. Bei der wie früher durchgeführten Aufarbeitung wurde durch Ausäthern aus bikarbonatalkalischer Lösung ein kristallisierter Rückstand erhalten, welcher durch Umlösen aus kochendem Toluol gereinigt wurde. Die Ausbeute betrug 1 g des Benzylalkohols, d. s. 85% d. Th.

0.1074 g Substanz gaben 0.1517 g (AgCl + AgBr)<sup>11</sup>.

C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>ClBr. Gef. (AgCl + AgBr) 141.25, Br 34.43%.

Ber. (AgCl + AgBr) 139.45, Br 33.66%.

Der 2-Chlor-4-brom-3-oxy-benzylalkohol bildet farblose Kristalle vom Schmp. 135° (korr.), welche ähnliche Löslichkeitsverhältnisse besitzen, wie der oben beschriebene Aldehyd (I). Unterschiedlich ist das Verhalten der wässrigen Lösung gegen Bromwasser, welches einen farblosen Niederschlag hervorruft, wie auch das der Kristalle selbst gegen konzentrierte Schwefelsäure, wovon diese mit bordeauxroter Farbe aufgenommen werden.

Darstellung des Methyläthers: 1.2 g ( $\frac{1}{200}$  Mol) dieses Benzylalkohols wurden in 20 cm<sup>3</sup> methylalkoholischer Kalilauge (enthaltend 0.28 g Kaliumhydroxyd) gelöst, mit 2 g Jodmethyl versetzt und am Rückflußkühler erhitzt. Der nach dem Verdampfen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wurde aus Methanol umkristallisiert und zeigte den Schmp. 101° (korr.).

Die bei der Disproportionierung gebildete und auf übliche Weise isolierte Säure wurde durch Kristallisation aus kochendem Wasser gereinigt. Die Ausbeute beträgt 1 g, d. s. 80% d. Th.

0·0890 g Substanz gaben 0·1174 g (AgCl + AgBr)<sup>11</sup>.

$C_7H_4O_3ClBr$ . Gef. (AgCl + AgBr) 131·91, Br 31·89%.

Ber. (AgCl + AgBr) 131·68, Br 31·78%.

Die 2-Chlor-4-brom-3-oxy-benzoesäure bildet farblose Nadeln vom Schmp. 206° (korr.). Die wässrige Lösung gibt mit Eisen(3)-chlorid keine charakteristische Farbenreaktion. Bromwasser wird von der wässrigen Lösung verbraucht, gibt aber keinen Niederschlag. Auch Bleizucker gibt keinen Niederschlag, wohl aber Bleiessig. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist farblos.

Disproportionierung des Methyläthers: 2·5 g ( $\frac{1}{100}$  Mol) 2-Chlor-4-brom-3-methoxybenzaldehyd wurden im kochenden Wasserbade fünf Stunden mit 50%iger Kalilauge behandelt. Durch Filtration wurde der Benzylalkohol abgetrennt (1·2 g) und durch Kristallisation aus Methanol gereinigt; er zeigte den Schm. und Mischschmp. 100—101° (korr.).

Durch Ansäuern des Filtrates wurde sofort reine Säure (1·2 g) erhalten.

0·1491 g Substanz gaben 0·1857 g (AgCl + AgBr) und 0·1607 g AgCl<sup>12</sup>, d. s.

0·1056 g AgBr und 0·0801 g AgCl.

$C_8H_6O_3ClBr$ . Gef. (AgCl + AgBr) 124·55, Cl 30·14, Br 13·29%.

Ber. (AgCl + AgBr) 124·74, Cl 30·10, Br 13·36%.

Die 2-Chlor-4-brom-3-methoxy-benzoesäure bildet farblose Kristalle vom Schmp. 154° (korr.), welche in Essigsäure und Äthylalkohol leicht löslich, in Wasser aber unlöslich sind. Zur Kristallisation eignet sich daher verdünnte Essigsäure und verdünnter Alkohol.

### 2-Chlor-4,6-dibrom-3-oxy-benzaldehyd (III).

Darstellung: Die bei der Monobromierung des 2-Chlor-3-oxy-benzaldehyds in Eisessig erhaltenen Rückstände (7·3 g) wurden in 25 cm<sup>3</sup> Eisessig gelöst und mit überschüssigem Brom (5 cm<sup>3</sup>) in 15 cm<sup>3</sup> Eisessig auf einmal versetzt. Das sich erwärmende Reaktionsgemisch wurde nach einigen Stunden in Wasser gegossen und die Fällung aus 50%iger Essigsäure umkristallisiert. Es wurden 8 g vom Schmp. 104—105° (korr.) erhalten, d. s. 82% d. Th., bezogen auf Monobromprodukt als Ausgangsmaterial.

Dasselbe Ergebnis hatte eine direkte Bromierung von 2-Chlor-3-oxy-benzaldehyd (7·8 g) mit zwei Molen Brom (16 g) in 100 cm<sup>3</sup> Eisessig, wobei eine Ausbeute von 85% d. Th. (13·5 g) erhalten wurde.

0·1278 g bzw. 0·1305 g Substanz gaben 0·2107 g bzw. 0·2142 g (AgCl + AgBr) und 0·1745 g bzw. 0·1770 g AgCl<sup>12</sup>, d. s. 0·1529 g AgBr + 0·0578 g AgCl bzw. 0·1571 g AgBr + 0·0571 g AgCl.

$C_7H_5O_2ClBr_2$ . Gef. (AgCl + AgBr) 164·87, 164·14; Cl 11·18, 10·83; Br 50·93, 51·24%.

Ber. (AgCl + AgBr) 165·07, Cl 11·28, Br 50·88%.

Darstellung aus 4,6-Dibrom-3-oxy-benzaldehyd: 5·6 g 4,6-Dibrom-3-oxy-benzaldehyd<sup>1</sup> wurden in 75 cm<sup>3</sup> Eisessig gelöst und mit 1 Mol Chlorgas aus 2 g Kaliumpermanganat) behandelt, wobei sich gegen Ende der Reaktion rötliche Kristalle ausscheiden. Durch Kristallisation aus 50%iger Essigsäure wurden 5·1 g vom Schmp. 104—105° erhalten, d. s. 81% d. Th.

Zur präparativen Darstellung des 2-Chlor-4,6-dibrom-3-oxy-benzaldehyd wird letztgenannter Darstellungsweise von den vorhergenannten der Vorzug zu geben sein, da das Ausgangsmaterial ungleich leichter und in besseren Ausbeuten zugänglich ist als der 2-Chlor-3-oxy-benzaldehyd.

0·1491 g Substanz<sup>13</sup> gaben 0·2462 g (AgCl + AgBr) und 0·2038 g AgCl<sup>12</sup>, d. s. 0·0671 g AgCl + 0·1791 g AgBr.

$C_7H_5O_2ClBr_2$ . Gef. (AgCl + AgBr) 165·12, Cl 11·13, Br 51·12%.

Ber. (AgCl + AgBr) 165·07, Cl 11·28, Br 50·88%.

Der 2-Chlor-4,6-dibrom-3-oxy-benzaldehyd kristallisiert in farblosen Nadeln vom Schmp. 104—105° (korr.). Er ist leicht löslich in Chloroform, weniger löslich in Benzol und Toluol und schwer löslich in Ligroin. Er gleicht in seinen Löslichkeitsverhältnissen wie auch im Verhalten seiner wässerigen Lösung gegenüber Alkalien, Bromwasser, ammoniakalischer Silbernitratlösung und Bleiazetaten sehr dem 2-Chlor-4-brom-3-oxy-benzaldehyd. Unterschiedlich ist das Verhalten der Kristalle gegenüber konzentrierter Schwefelsäure. Das Monobromprodukt (I) gibt eine grüngelbe, das Dibromprodukt (III) eine rotgelbe Lösung. Beim Erwärmen dieser rotgelben Lösung tritt Dunkelfärbung und Entwicklung von Schwefeldioxyd ein. Nach Verdünnen mit Wasser und Auskochen des Schwefeldioxydes wurde intensiver Geruch nach Halogenphenolen beobachtet.

Darstellung des Methyläthers: Die Methylierung erfolgte in größerer Verdünnung als beim 2-Chlor-4-brom-3-

<sup>13</sup> Da die Unterscheidung zwischen Monobrom-dichlor-(II) und Monochlor-dibrom-produkt (III) durch den Mischschmelzpunkt nicht möglich war und auch die sonstigen Eigenschaften ähnliche sind, wurden diese Produkte nach jeder Darstellung durch die Analyse geprüft.

oxy-benzaldehyd angegeben ist, da das Phenolat des Dibromproduktes (III) ziemlich schwer löslich ist (es wurden auf  $\frac{1}{50}$  Mol  $320\text{ cm}^3$  Wasser angewandt). Die Ausbeute betrug 90% d. Th. Die aus Methanol, Äthanol oder Ligroin umkristallisierte Substanz hatte den Schmp.  $100^\circ$ .

0·0972 g Substanz gaben 0·154 g (AgCl + AgBr) und 0·1274 g AgCl<sup>12</sup>, d. s. 0·1124 g AgBr und 0·0416 g AgCl.

$\text{C}_7\text{H}_3\text{O}_2\text{ClBr}_2$ . Gef. (AgCl + AgBr) 158·44, Cl 10·59, Br 49·19%.

Ber. (AgCl + AgBr) 158·03, Cl 10·8, Br 48·66%.

Darstellung des Aldoxims: 1·57 g ( $\frac{1}{200}$  Mol) Aldehyd (III) wurden, wie beim Monobromderivat (I) angegeben wurde, in das Oxim übergeführt. Der Ätherrückstand wurde aus Toluol umkristallisiert und zeigte den Schmp.  $181\text{--}182^\circ$  (korr.).

0·1908 g Substanz gaben  $7\cdot1\text{ cm}^3$  bei  $749\cdot4\text{ mm}$  und  $16^\circ$ .

$\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2\text{NClBr}_2$ . Gef. N 4·32%.

Ber. N 4·25%.

Eliminierung der Aldehydgruppe aus dem Aldehyd (III): 3·1 g ( $\frac{1}{100}$  Mol) Aldehyd wurden mit 50%iger Kalilauge am Wasserbade erhitzt, bis das anfangs ausgefallene gelbe Phenolat in Lösung gegangen war. Der durch Ausäthern aus bikarbonatalkalischer Lösung erhaltene Rückstand wurde aus 50%iger Essigsäure oder aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Es wurden 2·7 g 2-Chlor-4, 6-dibrom-phenol vom Schmp.  $75\text{--}76^\circ$  erhalten, d. s. 95% d. Th. Ein Mischschmp. mit einem durch direkte Bromierung von ortho-Chlor-phenol nach KOHN und RABINOWITSCH<sup>14</sup> erhaltenen 2-Chlor-4, 6-dibrom-phenol lag ebenfalls bei  $75\text{--}76^\circ$ .

Die Ameisensäurebestimmung ergab 4·55 g Kalomel, entsprechend 0·445 g Ameisensäure, d. s. 96·7% d. Th.

Eliminierung der Aldehydgruppe aus dem Methyläther: 3·3 g ( $\frac{1}{100}$  Mol) 2-Chlor-4, 6-dibrom-3-methoxybenzaldehyd wurden wie früher mit 50%iger Kalilauge erhitzt, wobei der Aldehyd zu einem Öl zusammenschmilzt, welches beim Erkalten erstarrt und ohne weitere Reinigung den Schmp.  $75$  bis  $76^\circ$  des 2-Chlor-4, 6-dibrom-anisols zeigt, der auch durch Kristallisation aus Äthanol nicht erhöht werden konnte. Die Ausbeute an 2-Chlor-4, 6-dibrom-anisol betrug 96% d. Th.

Die Ameisensäurebestimmung ergab 4·4 g Kalomel, entsprechend 0·43 g Ameisensäure, d. s. 93·5% d. Th.

<sup>14</sup> KOHN und RABINOWITSCH, Monatsh. Chem. 48, 1927, S. 354, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 136, 1927, S. 354.

## 2,6-Dichlor-4-brom-3-oxy-benzaldehyd (II).

Darstellung aus 2,6-Dichlor-3-oxy-benzaldehyd: 19.1 g ( $\frac{1}{10}$  Mol) 2,6-Dichlor-3-oxy-benzaldehyd wurden in 80 cm<sup>3</sup> Eisessig warm gelöst und mit einer Lösung von 16 g Brom in 10 cm<sup>3</sup> Eisessig versetzt. Nach längerem Stehen bei Zimmertemperatur wurde einige Stunden am Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten fiel ein Teil des Reaktionsproduktes aus, welcher abgesaugt und mit Wasser gewaschen wurde (13 g). Das Filtrat wurde mit Wasser vollständig ausgefällt (6 g). Beide Fraktionen zeigten den Schmp. 103°. Durch Kristallisation aus einem Gemenge gleicher Teile Benzol und Ligroin (80 cm<sup>3</sup>) wurde der Schmp. auf 104—105° (korr.) erhöht.

Die analoge Bromierung in Chloroformlösung ergab einen öligen Rückstand, welcher auch nach einigem Stehen über Schwefelsäure nicht kristallisierte. Durch Lösen in heißer 50%iger Essigsäure wurden wieder Kristalle vom Schmp. 104—105° erhalten.

0.1627 bzw. 0.1392 g Substanz gaben 0.2863 g bzw. 0.2428 g (AgCl + AgBr) und 0.2596 g bzw. 0.2197 g AgCl<sup>12</sup>, d. s. 0.1128 g AgBr + 0.1735 g AgCl bzw. 0.0976 g AgBr + 0.1452 g AgCl.

C<sub>7</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Br. Gef. (AgCl + AgBr) 175.97, 174.42; Cl 26.38, 25.81; Br 29.5, 29.83%.

Ber. (AgCl + AgBr) 175.83, Cl 26.28, Br 29.61%.

Darstellung aus 2-Chlor-4-brom-3-oxy-benzaldehyd: 2.3 g Aldehyd (I) ( $\frac{1}{100}$  Mol) wurden in 50 cm<sup>3</sup> Eisessig gelöst und mit der berechneten Menge Chlorgas (aus 1 g Kaliumpermanganat) chloriert, wobei das Reaktionsprodukt ausfällt. Ausbeute 2 g vom Schmp. 104—105°, d. s. 74% d. Th.

0.0903 g Substanz<sup>13</sup> gaben 0.1592 g (AgCl + AgBr) und 0.1446 g AgCl<sup>12</sup>, d. s. 0.0617 g AgBr + 0.0975 g AgCl.

C<sub>7</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Br. Gef. (AgCl + AgBr) 176.3, Cl 26.71, Br 29.06%.

Ber. (AgCl + AgBr) 175.83, Cl 26.28, Br 29.61%.

Der 2,6-Dichlor-4-brom-3-oxy-benzaldehyd kristallisiert in farblosen Kristallen vom Schmp. 104—105° (korr.). Beim Vermischen der Aldehyde (II) und (III) vom Schmp. 104—105° in verschiedenen Gewichtsverhältnissen (1 : 1; 1 : 3; 3 : 1) wurde in allen Fällen der Schmp. 103.5—104°, nach vorherigem Erweichen, beobachtet. Die Löslichkeitsverhältnisse gleichen denen der Aldehyde (I) und (III). Die wässrige Lösung, welche durch Spuren Alkali grüngelb gefärbt wird, gibt mit neutralen und basischen Bleiazetaten, wie auch beim Kochen mit Silbernitratlösung einen farblosen Niederschlag. Eisen(3)chlorid färbt die wässrige Lösung violett. Die feste Substanz wird beim Übergießen mit konzentrierter Schwefelsäure rot, geht aber mit gelber Farbe in Lösung.

Darstellung des Methyläthers: Diese erfolgte wie bei Aldehyd (III) angegeben wurde. Der Umsatz war gering, es mußte die Methylierung mehrere Male mit neuen Mengen Methylierungsmittel wiederholt werden. Durch Kristallisation aus Methyl- oder Äthylalkohol wurden Kristalle vom Schmp.  $82^{\circ}$  erhalten, welche gemischt mit denen des Methyläthers vom Aldehyd (III) vom Schmp.  $100^{\circ}$  keine Depression gaben, der Mischschmelzpunkt lag bei  $85-90^{\circ}$ .

0·1316 g Substanz gaben 0·2193 g (AgCl + AgBr) und 0·1985 g AgCl<sup>12</sup>, d. s. 0·0878 g AgBr + 0·1315 g AgCl.

$C_7H_5O_2Cl_2Br$ . Gef. (AgCl + AgBr) 166·7, Cl 24·72, Br 28·39%.

Ber. (AgCl + AgBr) 167·1, Cl 24·98, Br 28·15%.

Darstellung des Aldoximes: 1·3 g Aldehyd (II) wurde wie früher oximiert. Der Ätherrückstand wurde aus Toluol umkristallisiert. Es wurden 1·1 g Aldoxim vom Schmp.  $193^{\circ}$  (korr.) erhalten.

0·1066 g Substanz gaben  $4\cdot8\text{ cm}^3$  bei  $746\cdot5\text{ mm}$  und  $17^{\circ}$ .

$C_7H_4O_2NCl_2Br$ . Gef. N 5·2%.

Ber. N 4·92%.

Eliminierung der Aldehydgruppe aus dem Aldehyd (II): 2·7 g Aldehyd (II) wurden wie früher mit 50%iger Kalilauge behandelt. Der durch Ausäthern der bikarbonatalkalischen Lösung erhaltene, erstarrende Rückstand (2·6 g) wurde aus verdünntem Alkohol umkristallisiert und zeigte den Schmp.  $68^{\circ}$ . Ein Mischschmelzpunkt mit einem durch Bromieren von 2, 4-Dichlorphenol in Eisessig mit überschüssigem Brom erhaltenen 2, 4-Dichlor-6-brom-phenol<sup>15</sup> lag ebenfalls bei  $68^{\circ}$ .

Die Ameisensäurebestimmung ergab 4·33 g Kalomel, entsprechend 0·423 g Ameisensäure, d. s. 92% d. Th.

Eliminierung der Aldehydgruppe aus dem Methyläther: 2·85 g ( $\frac{1}{100}$  Mol) 2, 6-Dichlor-4-brom-3-methoxy-benzaldehyd wurden wie früher verarbeitet. Durch Filtration des erkalteten Reaktionsgemisches wurde 2, 4-Dichlor-6-brom-anisol vom Schmp.  $65^{\circ}$  erhalten. Der Schmp. konnte auch durch Kristallisation aus 50%igem Äthanol, in Übereinstimmung mit den Literaturangaben<sup>14</sup> nicht erhöht werden. Die Ausbeute betrug 2·4 g, d. s. 92·3% d. Th.

Die Ameisensäurebestimmung ergab 4·61 g Kalomel, entsprechend 0·4505 g Ameisensäure, d. s. 97·9% d. Th.

<sup>15</sup> GARZINO, Gazz. chim. 17, S. 495; KOHN und SUSSMANN, Monatsh. Chem. 46, 1925, S. 590, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 134, 1925, S. 590.