

Der Versuch zeigt jedoch, daß aktive Jod-propionsäure wie die entsprechende Brom-propionsäure bei der Hydrolyse in stark alkalischer Lösung bei Zimmertemperatur hauptsächlich Milchsäure mit derselben Drehungsrichtung wie das Ausgangsprodukt gibt.

Upsala, Chem. Institut d. Univ., April 1926.

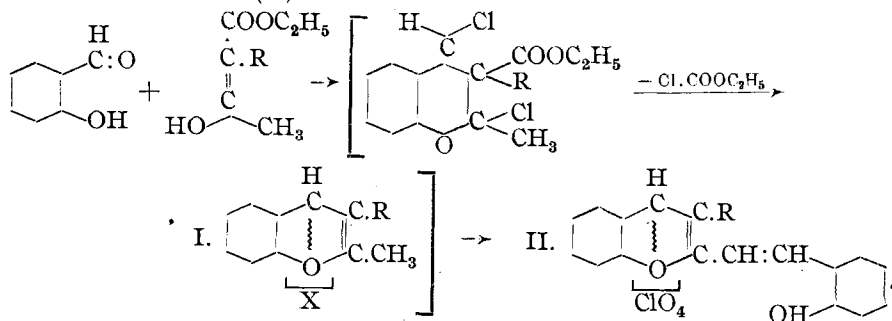
219. A. Löwenbein und W. Katz: Über substituierte spiro-Dibenzopyrane.

[Aus d. Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 15. Mai 1926.)

Bekanntlich reagieren aromatische *o*-Oxy-aldehyde und fettaromatische bzw. aliphatische Ketone mit einer freien Methylengruppe, in der Nachbarschaft zum Carbonyl unter der Einwirkung von Chlorwasserstoff derart, daß mehr oder weniger glatt Benzopyryliumsalze entstehen¹⁾. Die Untersuchung dieser Kondensationsreaktion haben wir aus gewissen theoretischen Erwägungen heraus auf α -alkylierte β -Keton-säure-ester ausgedehnt. Es wurde dabei die überraschende Feststellung gemacht, daß diese Verbindungen, trotzdem sie in der reaktivierten α -Stellung nur ein bewegliches Wasserstoff-Atom enthalten, mit den genannten Aldehyden ziemlich glatt unter Bildung von tief gefärbten Salzen reagieren, die bei der näheren Untersuchung sich als Benzopyryliumsalze erwiesen. Diese Salze wurden stets in Form der schwerlöslichen und gut krystallisierenden Perchlorate isoliert, indem die erforderliche Menge Überchlorsäure zum Reaktionsgemisch bereits vor der Kondensation zugesetzt wurde.

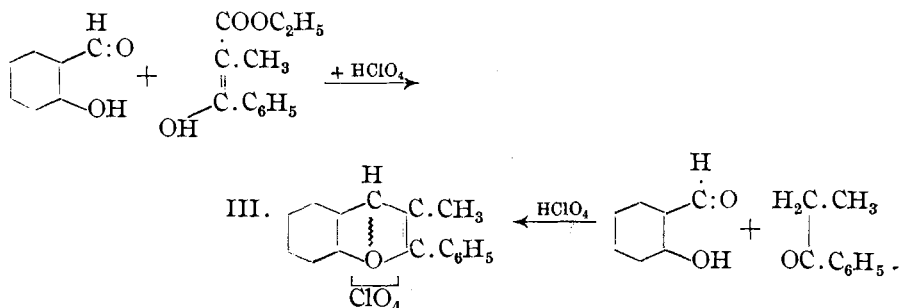
An der Kondensation nehmen zwei Mol des *o*-Oxy-aldehyds und ein Mol des β -Keton-säure-esters teil, und das Reaktionsprodukt wurde als ein 3-Alkyl-2-[*o*-oxy-styryl]-benzopyryliumperchlorat (II) erkannt. In der ersten Phase der Reaktion wird die Carbäthoxygruppe des Esters — vielleicht als Chlor-ameisensäure-ester — abgespalten und das so primär entstehende 2,3-Dialkyl-benzopyryliumsalz (I) kondensiert sich dann infolge der Reaktionsfähigkeit der 2-ständigen Methylgruppe²⁾ mit einem zweiten Mol des *o*-Oxy-aldehyds unter schließlicher Bildung des oben genannten Perchlorats (II):



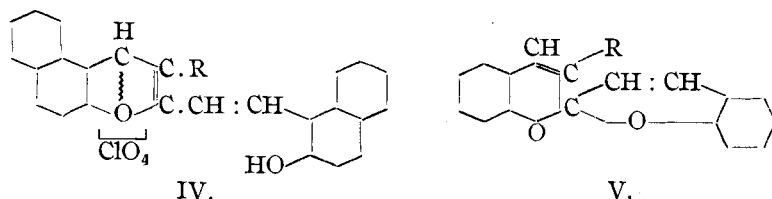
¹⁾ Decker, v. Fellenberg, A. 364, 37 [1908].

²⁾ Dilthey, B. 56, 1612 [1923].

Der Verlauf der Reaktion in dieser Richtung ergibt sich aus folgenden Feststellungen: 1. Die α -alkylierten Acetessigester erleiden bei der gleichen Behandlung, jedoch in Abwesenheit eines aromatischen *o*-Oxy-aldehyds keine Keton-Spaltung. So wird z. B. α -Benzyl-acetessigester dabei unverändert wiedergewonnen und konnte durch die Überführung in 1-Methylinden-carbonsäure-2³⁾ charakterisiert werden. 2. Liefern α -Methylacetessigsäure-methyl- und -äthylester bei der Kondensation mit Salicylaldehyd identische Produkte. 3. Um die Komplikation auszuschalten, die durch die sekundäre Kondensation des vorübergehend offenbar entstehenden 2.3-Dialkyl-benzopyryliumsalzes mit dem Aldehyd sich ergibt, wurde die Reaktion zwischen α -Methyl-benzoyl-essigester und Salicylaldehyd untersucht. Es entstand dabei erwartungsgemäß das 2-Phenyl-3-methyl-benzopyryliumperchlorat (III), das mit dem nach der bewährten Deckerschen Synthese aus Salicylaldehyd und Propiophenon in Anwesenheit von Überchlorsäure entstehenden Produkt identifiziert werden konnte:



β -Naphthol- α -aldehyd reagiert mit α -alkylierten Acetessigestern träger als Salicylaldehyd. Es ist nötig, den Naphthol-aldehyd und den Acetessigester in Ameisen- oder Essigsaurer, mit Chlorwasserstoff gesättigter Lösung nach Zusatz der erforderlichen Menge Überchlorsäure in einer Druckflasche 2 Tage auf 50–60° zu erwärmen, um die Bildung der 2-[*o*-Oxy- α -benzostyryl]-3-alkyl- β -naphthopyryliumperchlorate (IV) zu erzielen.



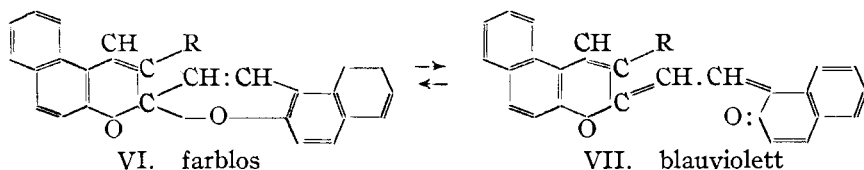
Die nach der hydrolytischen Spaltung der [*o*-Oxy-styryl]-benzopyryliumsalze entstehenden Pseudobasen sind nicht existenzfähig. Entsprechend der räumlich günstigen Lage der phenolischen und carbinolischen Hydroxylgruppen erleiden sie eine spontane Wasser-Abspaltung unter Bildung eines *spiro*-Dipyrans⁴⁾ (V bzw. VI). Auf Zusatz von Mineralsäuren bilden diese

³⁾ A. 247, 157 [1888].

⁴⁾ vergl. Decker, v. Fellenberg, A. 364, 37 [1908]; B. 41, 2997 [1908].

farblosen, gut krystallisierenden *spiro*-Dipyrane die ursprünglichen, tief gefärbten *o*-Oxystyryl-benzopyryliumsalze zurück.

Eine besondere Beachtung verdienen die aus β -Naphthol- α -aldehyd und α -Alkyl-acetessigestern entstehenden *spiro*-Di-naphthopyrane (VI). Ihre farblosen Lösungen in Benzin (Sdp. 100–110°), Benzol-Kohlenwasserstoffen usw. färben sich beim Erwärmen (von etwa 80–100° angefangen) blauviolett. Die Intensität der Färbung nimmt mit steigender Konzentration und Temperatur der Lösung zu. Beim Erkalten verschwindet die Farbe, und das gelöste *spiro*-Di-naphthopyran kann unverändert zur Krystallisation gebracht werden. Da diese Farben-Erscheinung weder durch die Anwesenheit von Säure-Spuren⁵⁾, noch durch eine Radikal-Dissoziation⁶⁾ verursacht werden kann, wird sie wohl mit Recht allein auf eine Umgruppierung der Doppelbindungen im *spiro*-Dipyran und Bildung einer β -naphtho-chinoiden Verbindung (VII) zurückgeführt:



Es sind die Körper mit den Substituenten Benzyl, Methyl und Phenyl für R in der Formel VI dargestellt worden. Die Farben-Erscheinung tritt am stärksten beim Benzyl-Derivat auf, so z. B. schon beim Umkrystallisieren aus Benzol, weniger stark beim Methyl- und beim Phenyl-Derivat. Die *spiro*-Di-benzopyrane zeigen diese Farben-Erscheinung nicht, was mit der trägeren Bildung eines *o*-Benzochinon-Abkömmlings im Gegensatz zu der größeren Neigung zur Einstellung einer *o*-naphtho-chinoiden Gruppierung im guten Einklang steht.

Die Untersuchung wird unter besonderer Berücksichtigung des Einflusses von Substituenten auf die Umlagerung fortgeführt.

Beschreibung der Versuche.

3-Methyl-2-[*o*-oxy-styryl]-benzopyryliumperchlorat (II, R = CH₃).

Es wurden 14.4 g ($\frac{1}{10}$ Mol) frisch destillierter α -Methyl-acetessigestern mit 24.4 g ($\frac{2}{10}$ Mol) Salicylaldehyd und 21.5 g Überchlorsäure (70-proz.) mit 30 ccm trockenem Äther und unter Kühlung mit gasförmiger Salzsäure gesättigt. Das tief dunkelrote Reaktionsprodukt läßt nach 12-stdg. Stehen metallisch glitzernde Krystalle in reichlicher Menge sich abscheiden. Die Krystalle werden scharf abgesaugt, gut mit Äther gewaschen und zur Entfernung der anhaftenden Salzsäure im Vakuum bei 105° getrocknet. Es ergeben sich auf diese Weise ungefähr 30 g des Perchlorates, was einer Ausbeute von 84% entspricht. Die dunklen Krystalle mit lebhaftem Oberflächen-glanz sind in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich. Das Produkt

⁵⁾ Die Substanzen wurden wiederholt mit Alkalien behandelt.

⁶⁾ Die gefärbten Lösungen sind völlig unempfindlich gegenüber Sauerstoff; ferner ergaben die Molekulargewichts-Bestimmungen, und zwar sowohl auf kryoskopischem, wie auch auf ebullioskopischem Wege (in siedendem Toluol) die gleichen, mit der Theorie übereinstimmenden Werte.

wurde aus Nitro-benzol oder besser aus konz. Ameisensäure umkrystallisiert. Es zeigt dann einen Schmelzpunkt von 243°.

0.1794 g Sbst.: 0.3928 g CO₂, 0.0712 g H₂O. — 0.2028 g Sbst.: 0.0821 g AgCl.
C₁₈H₁₈O₆Cl. Ber. C 59.57, H 4.18, Cl 9.79. Gef. C 59.71, H 4.41, Cl 10.01.

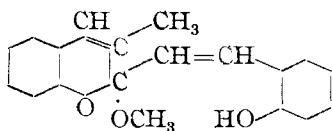
Die Chlor-Bestimmungen wurden nach der Methode von Baubigny und Chavanne ausgeführt.

3-Methyl-spiro-di-benzopyran (V, R = CH₃).

Die Zersetzung des Perchlorates (II, R = CH₃) kann man mit Pyridin vornehmen oder besser mit Ammoniak, da man hierbei leicht Produkte von größerer Reinheit erhält. Man überschichtet das fein gepulverte Perchlorat mit entwässertem Natriumsulfat und übergießt dann mit wasserfreiem Äther. Fügt man jetzt vorsichtig wenige Tropfen einer konz. Ammoniak Lösung hinzu, so wird beim Schütteln die dunkle Farbe des Perchlorates aufgehellt, bis schließlich alles Salz umgesetzt ist. Das Reaktionsprodukt ist im Äther gelöst und krystallisiert daraus beim Verdunsten des Lösungsmittels in leicht gefärbten Krystallen aus. Nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther unter Zusatz von Tierkohle erhält man weiße Nadeln vom Schmp. 81°, die leicht löslich sind in Benzol, Äther, Schwefelkohlenstoff und Alkohol; schwer löslich in Benzin, Ligroin und Petroläther. Eisessig löst mit dunkelroter Farbe. Aus Alkohol läßt sich das Produkt unverändert umkrystallisieren, wogegen es durch Spuren von Salzsäure in diesem Lösungsmittel unter Ringspaltung und geringfügiger Salzbildung an der Carbinolgruppe veräthert wird. Aus den farblosen Lösungen läßt sich durch Zusatz von Überchlorsäure ein dunkel gefärbtes Perchlorat (Schmp. 243°) krystallin fällen, das mit dem ursprünglichen identisch ist.

Das spiro-Dipyran löst sich in konz. Schwefelsäure mit orangener Färbung auf.

0.1744 g Sbst.: 0.5244 g CO₂, 0.0895 g H₂O.
C₁₈H₁₄O₂. Ber. C 82.01, H 5.70. Gef. C 82.41, H 5.38.



Die Verätherung des 3-Methyl-spiro-di-benzopyrans (0.7 g) zum 3-Methyl-2-methoxy-2-[*o*-oxy-styryl]- α -chromen erfolgt ziemlich leicht, wenn man es in einem Überschuß von Alkohol, z. B. 50 ccm Methylalkohol, löst und mit wenig (2 Tropfen) konz. Salzsäure für kurze Zeit (2 Stdn.) zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten erhält man dann warzenförmige Krystalle, die in Alkohol und Ligroin schwer löslich, in Benzol leicht löslich sind. Durch Umkrystallisieren aus Benzol und Ligroin erzielt man in einer Ausbeute von 0.7 g (90%), farblose Krystalle vom Schmp. 233°.

0.2441 g Sbst.: 0.7325 g CO₂, 0.1395 g H₂O.
C₁₉H₁₈O₃. Ber. C 81.58, H 6.18. Gef. C 81.84, H 6.36.

3-Benzyl-2-[*o*-oxy-styryl]-benzopyryliumperchlorat (II, R = CH₂.C₆H₅).

11 g α -benzyl-acetessigsäures Äthyl oder 10.3 g α -benzyl-acetessigsäures Methyl werden mit 12.2 g Salicylaldehyd, 10.7 g Überchlorsäure und 50 ccm trockenem Äther gemischt und, wie oben näher beschrieben ist, kondensiert. Ausbeute an krystallisiertem Produkt 16 g

(80%). Das Perchlorat wurde aus Nitro-benzol oder konz. Ameisensäure umkrystallisiert und zeigte dann den Schmp. 234°.

0.1765 g Sbst.: 0.4260 g CO₂, 0.0729 g H₂O. — 0.2131 g Sbst.: 0.0706 g AgCl.
C₂₄H₁₀ClO₆. Ber. C 65.66, H 4.37, Cl 8.09. Gef. C 65.83, H 4.59, Cl 8.20.

3-Benzyl-spiro-di-benzopyran (V, R = CH₂.C₆H₅).

Durch Umsetzung des Perchlorates (II, R = CH₂.C₆H₅) mit Pyridin oder besser mit wenig konz. Ammoniak, wie beim Methylprodukt näher beschrieben, gelangt man zum gesuchten *spiro*-Dipyran. Die Krystalle wurden aus Ligroin unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert und zeigten dann den Schmp. 121°. Sie sind leicht löslich in Äther, Benzol, heißem Ligroin und Alkohol, schwer löslich in Petroläther. Die Perchlorate aus dem benzyl-acetessigsäuren Methyl bzw. Äthyl wurden getrennt aufgearbeitet und gaben Produkte, die vollkommen identisch waren. Aus dieser Tatsache geht hervor, daß die Art der Veresterung der Carboxylgruppe keinen Einfluß auf die resultierenden Produkte hat.

0.1882 g Sbst.: 0.5821 g CO₂, 0.0924 g H₂O.
C₂₄H₁₈O₃. Ber. C 85.17, H 5.36. Gef. C 84.35, H 5.56.

3-Methyl-benzopyryliumperchlorat (III) wurde, wie schon im theoretischen Teil erörtert, auf zwei Wegen erhalten, nämlich durch Kondensation von Salicylaldehyd 1. mit α -Methyl-benzoyl-essigester und 2. mit Propiophenon bei Gegenwart von Überchlorsäure.

I. 8 g α -Methyl-benzoyl-essigester, 5 g Salicylaldehyd und 6 g Überchlorsäure wurden mit 50 ccm trockenem Äther verdünnt und mit getrocknetem Salzsäuregas gesättigt. Die nach 2 Tagen abgeschiedenen orangefarbenen Nadeln mit violettem Oberflächenglanz lassen sich gut aus Eisessig umkrystallisieren und zeigen einen Schmelzpunkt von 177°. Es wurden 10 g des Perchlorats gewonnen, was einer Ausbeute von 80% entspricht.

II. 13.4 g Propiophenon, 12.2 g Salicylaldehyd und 15 g Überchlorsäure wurden in 75 ccm trockenem Äther gelöst bzw. gemischt und mit gasförmiger Salzsäure behandelt. Die abgeschiedenen Krystalle wurden wie oben aus wenig Eisessig umkrystallisiert und zeigten ebenfalls den konstanten Schmp. 177°. Die Ausbeute betrug 29 g, d. h. 95% der Theorie.

Die auf diesen beiden Wegen erhaltenen Krystalle besitzen gleiche Eigenschaften, gleiche Schmelzpunkte und erleiden beim Mischen keine Schmelzpunkts-Depression.

0.1963 g Sbst.: 0.4285 g CO₂, 0.0761 g H₂O. — 0.2087 g Sbst.: 0.0946 g AgCl.
C₁₆H₁₃O₆Cl. Ber. C 59.87, H 4.08, Cl 11.07. Gef. C 59.54, H 4.31, Cl 11.21.

3-Methyl-2-[*o*-oxy- α -benzostyryl]- β -naphthopyryliumperchlorat (IV, R = CH₃).

Es wurden 6,8 g β -Naphthol- α -aldehyd in 50 ccm konz. Ameisensäure unter Erwärmen gelöst und 2,9 g α -Methyl-acetessigester und 3 g 70-proz. Überchlorsäure hinzugefügt. Das Gemisch wird, da es schwerer reagiert als die anderen, in einer Druckflasche (von ca. 400 ccm Inhalt) unter Eiskühlung mit gasförmiger Salzsäure bis zur Sättigung behandelt und gut verschlossen 2 Tage im Wasserbade auf 50–60° erwärmt. Die ausgeschiedenen dunklen, glitzernden Krystalle werden über Glaswolle oder Asbest abgesaugt und mit heißem Eisessig nachgewaschen. Ausbeute 6,5 g, d. h. 72.1% d. Th. Aus konz. Ameisensäure erhält man tief dunkle

Krystalle von lebhaftem Oberflächenglanz, deren Schmelz- und Zersetzungspunkt unscharf bei 320° gefunden wurde.

0.1968 g Subst.: 0.4863 g CO₂, 0.0762 g H₂O. — 0.2145 g Subst.: 0.0673 g AgCl.
C₂₆H₁₉O₆Cl. Ber. C 67.43, H 4.15, Cl 7.67. Gef. C 67.39, H 4.30, Cl 7.76.

3-Methyl-spiro-2.2'-di-[β-naphtho-5.6-pyran-1.2] (VI, R = CH₃).

Die Darstellung dieses Produktes aus dem zugehörigen Perchlorat (IV, R = CH₃) gelingt am besten nach der oben beschriebenen Methode mit Ammoniak und Benzol als Lösungsmittel für das entstehende spiro-Dipyran. Die Benzol-Lösungen wurden mit Tierkohle aufgeköcht, filtriert und unter Zusatz von hochsiedendem Benzin am Wasserbade erwärmt, bis alles Benzol verdampft war. Es schieden sich farblose Krystalle ab, die nach nochmaligem Umkrystallisieren den konstanten Schmp. 203° unter Eintritt blauer Färbung zeigen. Das spiro-Dipyran ist unlöslich in Ligroin, Petroläther, Benzin und Äther, löslich in heißem Benzol, Toluol und Xylol. Beim Erhitzen dieser hochsiedenden, farblosen Lösungen treten blauviolette Färbungen auf, die beim Abkühlen wieder verschwinden und sich beliebig oft wiederholen lassen.

0.1970 g Subst.: 0.6235 g CO₂, 0.0957 g H₂O.
C₂₆H₁₈O₂. Ber. C 86.15, H 5.02. Gef. C 86.32, H 5.40.

3-Benzyl-2'-[o-oxy-α-benzostyryl]-β-naphthopyryliumperchlorat (IV, R = CH₂.C₆H₅).

Es wurden 6.8 g β-Naphthol-α-aldehyd in 50 ccm konz. Ameisensäure unter Erwärmen gelöst und mit 4.4 g α-Benzyl-acetessigester und 3 g 70-proz. Überchlorsäure in einer Druckflasche bei 50–60° Wasserbad-Temperatur während zweier Tage kondensiert. Nach dieser Zeit werden die grünen Krystalle über Glaswolle abgesaugt und mit heißem Eisessig gewaschen. Aus konz. Ameisensäure umgelöst, zeigen die Krystalle lebhaften, grünen Oberflächenglanz. Schmelz- und Zers.-Pkt. 257°.

0.1696 g Subst.: 0.4441 g CO₂, 0.0687 g H₂O. — 0.2213 g Subst.: 0.0593 g AgCl.
C₃₂H₂₃O₆Cl. Ber. C 71.28, H 4.31, Cl 6.59. Gef. C 71.41, H 4.50, Cl 6.63.

3-Benzyl-spiro-2.2'-di-[β-naphtho-5.6-pyran-1.2] (VI, R = CH₂.C₆H₅).

Man löst 4 g des eben beschriebenen Perchlorates in möglichst wenig Pyridin unter gelindem Erwärmen. Beim Verdünnen mit viel Wasser wird das spiro-Dipyran in Flocken abgeschieden, die auf der Nutsche scharf abgesaugt, mit kaltem und später mit warmem Wasser gewaschen werden. Zur Verdrängung des Wassers übergießt man mit Alkohol und preßt auf Ton ab. Zum Umkrystallisieren eignet sich am besten Benzol unter Zusatz von Tierkohle und wenigen Spänen metallischen Calciums oder wenig Pottasche. Nach Zusatz von Ligroin zur benzolischen Lösung krystallisieren farblose, zu halbkugelförmigen Drusen vereinigte Nadeln aus. Der Körper schmilzt bei 207° unter tiefblauer Färbung, die beim Abkühlen verschwindet und beliebig oft wiedererzeugt werden kann. Die Krystalle sind schwer löslich in Petroläther, Ligroin, löslich in heißem Benzin, Benzol, Toluol und Xylol. Schon beim Umkrystallisieren aus Benzol, in dem der Körper in der Hitze ziemlich leicht löslich ist, tritt eine blauviolette Färbung auf, die beim Erkalten verschwindet. In hochsiedenden Lösungsmitteln bedingen auch schon kleinere Mengen dieses Stoffes tiefere Färbungen; so werden Lösungen von

Xylol, siedendem Naphthalin oder Phenanthren blau bis tiefviolett gefärbt. Beim Abkühlen geht die Intensität der Färbung langsam zurück bis zum Verschwinden. Man kann sie beliebig oft wieder erzeugen.

0.1664 g Sbst.: 0.5327 g CO₂, 0.0770 g H₂O.

C₃₂H₂₂O₂. Ber. C 87.64, H 5.78. Gef. C 87.31, H 5.14.

Molekulargewichts-Bestimmung. a) Kryoskopisch in Benzol: 0.3135 g Sbst. in 15.367 g Benzol: Depr. 0.225°.

Ber. Mol.-Gew. 438.18. Gef. Mol.-Gew. 455.1.

b) Ebullioskopisch in Toluol (Apparat von Beckmann): 0.3228 g Sbst. in 14.65 g Toluol: Depr. 0.155°.

Ber. Mol.-Gew. 438.18. Gef. Mol.-Gew. 460.6.

3-Phenyl-2-[o-oxy- α -benzostyryl]- β -naphthopyryliumperchlorat (VI, R = C₆H₅).

Eine Lösung von 5.1 g β -Naphthol- α -aldehyd, 2.4 g α -Phenylacetessigsäurenitril⁷⁾ und 2.2 g 70-proz. Überchlorsäure in 50 ccm trockenem Äther wird in der Druckflasche, wie oben schon beschrieben, kondensiert. Nach 2 Tagen sind die Wände des Gefäßes mit dunklen, metallisch glänzenden Krystallen bedeckt. Es empfiehlt sich, die überstehende Ätherschicht abzugießen und das dunkle Produkt mehrmals mit Äther, Ligroin, mit kaltem und später mit warmem Eisessig zu digerieren. Die Ausbeute des so gewonnenen Rohproduktes beträgt 4,5 g oder 60% der Theorie.

Das Perchlorat löst sich schwer in Eisessig, ziemlich leicht dagegen in konz. heißer Ameisensäure. Es konnte aber leider nicht durch Krystallisation gereinigt werden. Es wurde daher von einer Analyse abgesehen, da ja auch die Pseudobase, oder vielmehr deren Anhydroprodukt, genügend Aufschluß über das Perchlorat, aus dem sie gewonnen ist, gewährt. Eine Probe des Produktes erwies sich bei der qualitativen Prüfung als stickstoff-frei.

3-Phenyl-*spiro*-2.2'-di-[β -naphtho-5.6-pyran-1.2] (VI, R = C₆H₅).

Das getrocknete Perchlorat aus β -Naphthol- α -aldehyd und Phenylacetessigsäurenitril wird in benzolischer Suspension mit wenig konz. Ammoniak zersetzt. Das dunkel rotbraune Perchlorat verschwindet vollständig, und es tritt an dessen Stelle ein gelber, körniger Niederschlag, der durch Erwärmen in Lösung gebracht wird. Dann wird mit Tierkohle aufgeköcht und das Filtrat mit der gleichen Menge kalten Ligroins versetzt, worauf bald Krystallisation erfolgt. Die farblosen Nadeln zeigen unter vorübergehender Blaufärbung einen Schmelzpunkt von 240°. Die Krystalle sind leicht löslich in heißem Benzol, Toluol, Xylol, unlöslich in Äther, Petroläther, Ligroin und Benzin. Die Lösungen in Xylol zeigen schwache, in siedendem Naphthalin dunkel violette Färbung, die beim Erkalten zurückgeht und vollständig verschwindet. Die Ausbeute beträgt 2.6 g aus 4 g Perchlorat, d. h. 81% der Theorie.

0.1956 g Sbst.: 0.6264 g CO₂, 0.0849 g H₂O.

C₃₁H₁₂O₂. Ber. C 87.40, H 4.75. Gef. C 87.34, H 4.82.

⁷⁾ nach W. Beckh, B. **31**, 3160 [1898].