

ROBERT PFLEGER und KARL WALDMANN<sup>1)</sup>

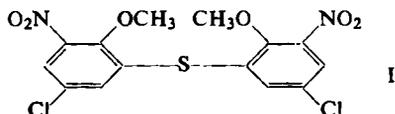
## ÜBER DEN EINFLUSS DER ÄTHER-GRUPPEN AUF DIE NITRIERUNG IM BIS-[2-METHOXY-5-CHLOR-PHENYL]-SULFID UND IN ENTSPRECHENDEN DIPHENYL-ALKANEN

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen

(Eingegangen am 12. Juli 1957)

Im Bis-[2-hydroxy-5-chlor-phenyl]-sulfid und im entsprechenden Diphenylmethan- und Diphenyläthan-Derivat erfolgt der Eintritt von Nitrogruppen erwartungsgemäß in 3.3'-Stellung. Bei den Methyläthern findet die Substitution in gleicher Stellung nur beim Äthan-Derivat statt, während beim Methan-Derivat und beim Sulfid, durch sterische Hinderung bedingt, die Nitrogruppen in 4.4'-Stellung eintreten.

Im Zusammenhang mit Arbeiten über Derivate des Bis-[2-hydroxy-5-chlor-phenyl]-sulfids<sup>2)</sup> interessierte die Darstellung der Dinitroverbindung I. Diese ließ sich durch Verätherung des gut zugänglichen Bis-[2-hydroxy-3-nitro-5-chlor-phenyl]-sulfids nur in mäßiger Ausbeute gewinnen.



Es wurde deshalb die Nitrierung des Bis-[2-methoxy-5-chlor-phenyl]-sulfids versucht. Hierbei tritt vornehmlich eine Oxydation des Ausgangsmaterials zum Sulfoxyd ein. Daneben wird in 25–30-proz. Ausbeute eine mit der bereits erwähnten Nitroverbindung (Schmp. 111°) isomere Substanz mit dem Schmp. 194° erhalten. Die Summe der isolierten Reaktionsprodukte beträgt etwa 80% d. Th., so daß I, wenn überhaupt, nur in geringer Menge entstanden sein kann. Die Bildung einer mit I nicht identischen Verbindung zeigt, daß der Eintritt der Nitrogruppen nicht in 3.3'-Stellung, sondern, vermutlich durch die besonderen sterischen Verhältnisse des Moleküls bedingt, in anderer Stellung erfolgt sein muß. Das Diphenylsulfid-Molekül ist gewinkelt und nicht coplanar angeordnet<sup>3)</sup>. Man muß daraus ableiten, daß die freie Drehbarkeit der OCH<sub>3</sub>-Gruppe<sup>4)</sup> behindert und die benachbarte 3.3'-Stellung für den Eintritt der Nitrogruppen blockiert ist. Demnach müßten bei der Nitrierung des Bis-[2-methoxy-5-chlor-phenyl]-sulfids die Nitrogruppen vermutlich in die nicht blockierte 4.4'-Stellung eintreten. Zum Beweis wurde das Molekül chlorierend zu einem Dichlornitro-anisol gespalten und dieses nach der Reduktion acetyliert. Die so erhaltene Ver-

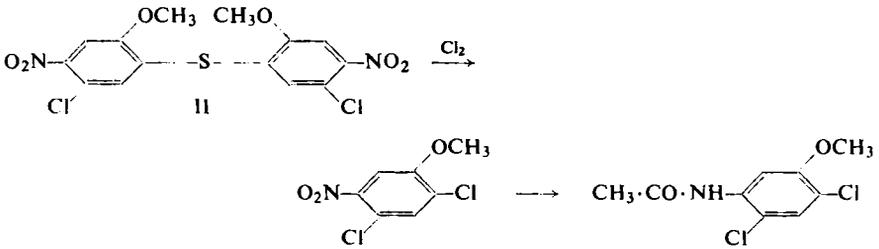
<sup>1)</sup> Auszug aus der Dissertat. K. WALDMANN, Univ. Erlangen 1956.

<sup>2)</sup> R. PFLEGER, E. SCHRAUFSTÄTTER, F. GEHRINGER und J. SCIUK, Z. Naturforsch. **4b**, 344 [1949].

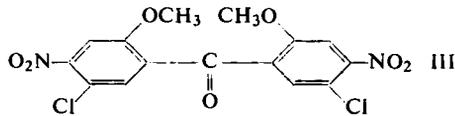
<sup>3)</sup> A. LÜTTRINGHAUS und K. BUCHHOLZ, Ber. dtsh. chem. Ges. **73**, 134 [1940].

<sup>4)</sup> Vgl. R. RIEMSCHEIDER, Z. Naturforsch. **11b**, 40 [1956].

bindung ist identisch mit dem auf anderem Wege dargestellten 2,4-Dichlor-5-acetamino-anisol<sup>5)</sup>. Danach muß bei der Nitrierung des Bis-[2-methoxy-5-chlor-phenyl]-sulfids tatsächlich II entstanden sein.



Um das Verhalten ähnlicher Verbindungen bei der Nitrierung zu untersuchen, wurden entsprechende Reaktionen an analogen Derivaten des Diphenylmethans und Diphenyläthans durchgeführt. Da das Diphenylmethan nach LÜTTRINGHAUS<sup>3)</sup> ebenfalls gewinkelt und nicht coplanar gebaut ist, konnte man folgern, daß das Bis-[2-methoxy-5-chlor-phenyl]-methan auch ein 4,4'-Dinitro-Substitutionsprodukt ergeben würde. Diese Annahme wurde experimentell bestätigt. Bei der Nitrierung wird unter gleichzeitiger Oxydation der Methylengruppe zur Ketogruppe das Benzophenonderivat III gebildet, während die isomere 3,3'-Dinitroverbindung durch Nitrieren des Bis-[2-hydroxy-5-chlor-phenyl]-methans und anschließende Methylierung und Oxydation erhalten wird.



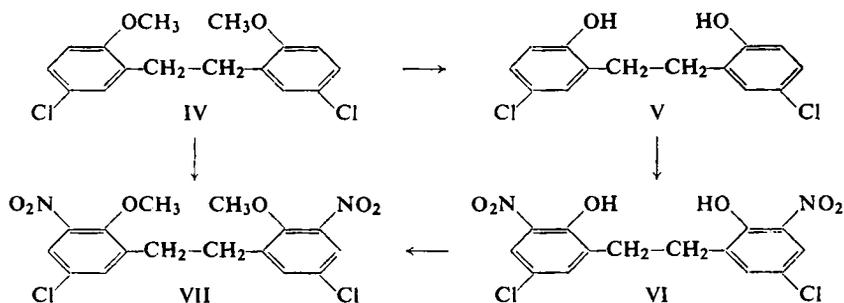
Es lag nun der Gedanke nahe zu prüfen, wie sich das 2,2'-Dimethoxy-5,5'-dichlor-benzophenon bei der Nitrierung verhält. Das Benzophenon ist im Vergleich zum Diphenylmethan weniger stark gewinkelt, und die Benzolkerne sind in diesem Molekül coplanar angeordnet<sup>3)</sup>. Dadurch entfällt hier die Blockierung der 3,3'-Stellung durch die auf Grund der Coplanarität des Moleküls nun frei drehbaren Methoxygruppen in 2,2'-Stellung. Es konnte dementsprechend gezeigt werden, daß die Nitrierung des 2,2'-Dimethoxy-5,5'-dichlor-benzophenons zum gleichen 2,2'-Dimethoxy-3,3'-dinitro-5,5'-dichlor-benzophenon führt, das durch Oxydation des Bis-[2-methoxy-5-chlor-phenyl]-methans entsteht.

Aus diesem Ergebnis lassen sich Rückschlüsse auf den Reaktionsverlauf bei der Nitrierung des Bis-[2-methoxy-5-chlor-phenyl]-methans zu III ziehen: Es muß zuerst die Nitrierung und dann erst die Oxydation erfolgen, denn im umgekehrten Falle würde das 3,3'-Dinitro-Derivat entstehen.

Anders als das Bis-[2-methoxy-5-chlor-phenyl]-methan dürfte sich die entsprechende Diphenyläthanverbindung IV bei der Nitrierung verhalten. In ihr liegt nach HENGSTEN-

<sup>5)</sup> W. A. JACOBS, M. HEIDELBERGER und P. I. ROLF, J. Amer. chem. Soc. 41, 458 [1919].

BERG und MARK<sup>6)</sup> ein gestrecktes Molekül vor, so daß durch die unbehinderte Drehbarkeit der Methoxygruppen keine Blockierung der 3,3'-Stellung eintreten kann. Tatsächlich wird bei der Nitrierung von IV die gleiche Verbindung VII erhalten wie bei der Methylierung des 1.2-Bis-[2-hydroxy-3-nitro-5-chlor-phenyl]-äthans (VI).



### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Bis-[2-methoxy-3-nitro-5-chlor-phenyl]-sulfid (I)*: 22.2 g *Bis-[2-hydroxy-3-nitro-5-chlor-phenyl]-sulfid*<sup>2)</sup> werden mit einer Natriumäthylatlösung (3 g Na in 30 ccm absol. Äthanol) gut verrieben. Die Mischung wird im Vakuumexsikkator über NaOH vollständig eingedampft. Das staubtrockene, dunkelrote Dinatriumsalz wird mit 12.5 ccm *Dimethylsulfat* und 15 ccm trockenem Toluol 1 Stde. auf 70° und danach 1/2 Stde. unter gutem Rühren auf 100° erwärmt. Das Gemisch wird darauf mit Chloroform ausgezogen und die Chloroformlösung mit Natronlauge ausgeschüttelt, bis die alkalische Lösung nur mehr schwach rot gefärbt ist. Die mit CaCl<sub>2</sub> getrocknete Chloroformlösung hinterläßt beim Eindampfen die verätherte Verbindung als braunen Rückstand. Beim Umkristallisieren aus Isopropylalkohol erhält man sie in orangegelben Kristallen vom Schmp. 111°. Ausb. 6 g (25 % d. Th.).

$C_{14}H_{10}O_6N_2Cl_2S$  (405.2) Ber. C 41.50 H 2.49 Gef. C 41.81 H 2.42

*Bis-[2-methoxy-5-chlor-phenyl]-sulfid*<sup>7)</sup>: 5.8 g *Bis-[2-hydroxy-5-chlor-phenyl]-sulfid* werden mit 3.5 g Kaliumcarbonat, 5 ccm *Dimethylsulfat* und 10 ccm Aceton 7 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Abdestillieren des Acetons wird der Rückstand mit heißem Wasser versetzt und mit verd. Natronlauge bis zur bleibenden alkalischen Reaktion digeriert. Der krümelige Rückstand wird mit Wasser und Methanol nachgewaschen. Ausb. 4.5 g (71 % d. Th.). Schmp. 127° (aus Eisessig oder Methanol).

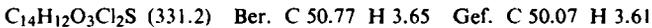
*Bis-[2-methoxy-4-nitro-5-chlor-phenyl]-sulfid (II)*: Eine Suspension von 4 g *Bis-[2-methoxy-5-chlor-phenyl]-sulfid* in 70 ccm Eisessig wird bei 20° mit 4 ccm *Salpetersäure* (d 1.4) und 2 ccm konz. Schwefelsäure versetzt. Unter gelegentlichem Rühren läßt man 2 Stdn. stehen und erwärmt dann im Laufe einer halben Stde. auf 80°. Beim Erkalten kristallisiert die Nitroverbindung in langen, gelben Nadeln aus, die aus Eisessig umkristallisiert werden. Ausb. 1.35 g (26 % d. Th.), Schmp. 194°.

$C_{14}H_{10}O_6N_2Cl_2S$  (405.2) Ber. C 41.50 H 2.49 Gef. C 42.01 H 2.55

<sup>6)</sup> J. HENGSTENBERG und H. MARK, Z. Kristallogr., Mineralog. Petrogr., Abt. A 70, 283 [1929].

<sup>7)</sup> Die Verbindung wurde bereits von M. M. RICHTER, Ber. dtsh. chem. Ges. 49, 1025 [1916], beschrieben. Richter gibt jedoch einen Schmp. von 112° an.

*Bis-2-methoxy-5-chlor-phenyl-sulfoxyd*: Die bei der Darstellung obiger Nitroverbindung erhaltene Mutterlauge wird mit dem 5fachen Volumen Wasser versetzt. Der dabei entstehende Niederschlag wird nach dem Durchkristallisieren abfiltriert und aus verd. Methanol umkristallisiert. Ausb. 2.21 g (53 % d. Th.), Schmp. 137–138°.

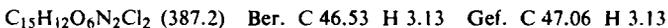


*Chlorierung und Abbau von II zu 2,4-Dichlor-5-acetamino-anisol*: In 3 g geschmolzenes II wird bei 200–210° 50 Min. ein mäßiger Strom trockenen Chlors geleitet. Das stark nach  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  riechende Reaktionsgemisch wird darauf mit Wasserdampf destilliert. Die übergegangenen gelben Tröpfchen werden in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit Kaliumcarbonat getrocknet und der Äther abdestilliert. Der dabei erhaltene Rückstand wird mit 1 g  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und 0.5 ccm konz. Salzsäure erwärmt. Nach dem Verdünnen mit Wasser wird das säureunlösliche Öl in Äther aufgenommen und verworfen. Die salzsaure Lösung wird mit Natriumhydrogencarbonat neutralisiert und ausgeäthert. Als Ätherrückstand bleibt ein Öl, das mit 0.5 ccm Acetanhydrid verrieben wird. Das bald kristallin erstarrende 2,4-Dichlor-5-acetamino-anisol wird aus sehr wenig verd. Methanol umkristallisiert und bildet Nadeln vom Schmp. und Misch-Schmp. 154°<sup>5)</sup>.

*2,2'-Dimethoxy-4,4'-dinitro-5,5'-dichlor-benzophenon (III)*: 2 g *Bis-[2-methoxy-5-chlor-phenyl]-methan* werden bei 20° allmählich in eine Mischung aus 4 ccm konz. Schwefelsäure, 2 ccm *Salpetersäure* (d 1.4) und 30 ccm Eisessig eingetragen. Nach 30 Min. liegt eine klare Lösung vor, aus der sich nach weiteren 5–10 Min. ein Niederschlag abzuscheiden beginnt. Nach 1 Stde. wird abfiltriert und aus Xylol umkristallisiert. Ausb. 1.65 g (61 % d. Th.), Schmp. 147°.



*Bis-2-methoxy-3-nitro-5-chlor-phenyl-methan*: 2.2 g *Bis-[2-hydroxy-3-nitro-5-chlor-phenyl]-methan*<sup>8)</sup> werden mit einer Lösung von 0.6 g Natriumhydroxyd in 5 ccm Wasser innig verrieben. Die Mischung wird im Vakuumexsikkator über Natriumhydroxyd bis zur völligen Trockne eingedunstet. Das so erhaltene, staubtrockene, rote Dinatriumsalz wird mit 1.5 ccm Toluol und 1.4 ccm *Dimethylsulfat* 20 Min. unter öfterem Umrühren auf 110° erhitzt. Nach dem Erkalten wird mit dem 5fachen Volumen Petroläther versetzt und filtriert. Der Niederschlag wird mit verd. Natronlauge, Wasser und Methanol gewaschen. Ausb. 1.4 g (59 % d. Th.) leicht gelbliche Nadeln vom Schmp. 127.5° (aus Isopropylalkohol).



*2,2'-Dimethoxy-3,3'-dinitro-5,5'-dichlor-benzophenon*

a) Eine Lösung von 0.5 g *Bis-[2-methoxy-3-nitro-5-chlor-phenyl]-methan* in 50 ccm Eisessig wird allmählich zum Sieden erhitzt, wobei eine Lösung von 3 g  $\text{CrO}_3$  in 3 ccm Wasser portionsweise zugegeben wird. Nach dem Abkühlen und Verdünnen mit Wasser wird vom entstandenen Niederschlag dekantiert. Der plastische Rückstand wird gut mit verd. Schwefelsäure digeriert. Nach Dekantieren der Säure wird aus Isopropylalkohol umkristallisiert. Ausb. 0.2 g (39 % d. Th.), Schmp. 151°.



b) 0.33 g *2,2'-Dimethoxy-5,5'-dichlor-benzophenon*<sup>9)</sup> werden in 5 ccm Eisessig gelöst und unter Kühlung mit 2.5 ccm konz. Schwefelsäure und 0.5 ccm *Salpetersäure* (d 1.4) versetzt. Der nach kurzem Stehenlassen ausgeschiedene Niederschlag wird abfiltriert, säurefrei gewaschen und aus Isopropylalkohol umkristallisiert. Schmp. 151°.

<sup>8)</sup> H. E. FAITH, J. Amer. chem. Soc. 72, 837 [1950].

<sup>9)</sup> H. E. FAITH, M. E. BAHLER und H. J. FLORESTANO, J. Amer. chem. Soc. 77, 543 [1955].

*1.2-Bis-[2-methoxy-5-chlor-phenyl]-äthan (IV)*

Das für die Untersuchungen verwendete 1.2-Bis-[2-methoxy-5-chlor-phenyl]-äthan wurde bisher nicht beschrieben. Zu seiner Darstellung kann man sowohl vom 2-Methoxy-5-chlor-benzylchlorid ausgehen (Reaktionsfolge a) als auch vom 2-Methoxy-5-chlor-benzaldehyd; der letztere wird zum entsprechenden Benzoin kondensiert, das sich zum 2.2'-Dimethoxy-5.5'-dichlor-stilben und weiter zum 1.2-Bis-[2-methoxy-5-chlor-phenyl]-äthan reduzieren läßt (Reaktionsfolge b)).

a) *2-Methoxy-5-chlor-benzylchlorid*: 27 g *p*-Chlor-anisol werden mit 15 g Formaldehyd (40-proz.) und 8 g  $ZnCl_2$  auf 70° erwärmt. Unter Rühren wird mit Chlorwasserstoff gesättigt. Nach 35 Min. wird das Reaktionsgemisch auf Eis gegossen. Es wird mit Chloroform aufgenommen und die Lösung mit Natriumsulfat getrocknet. Die Destillation gibt

bei 760 Torr bis 60° Chloroform

bei 12 Torr bis 128° *p*-Chlor-anisol

bei 12 Torr bis 134° 2-Methoxy-5-chlor-benzylchlorid,

Schmp. 48—52°. Die Fraktion 128—134° wird redestilliert und gibt 22 g (61 % d. Th.) *2-Methoxy-5-chlor-benzylchlorid* vom Sdp.<sub>12</sub> 130—131° und Schmp. 52.5—53.5°. Die Verbindung ist haut- und tränenreizend.

$C_8H_8OCl_2$  (191.1) Ber. C 50.47 H 4.22 Gef. C 50.35 H 4.49

19 g *2-Methoxy-5-chlor-benzylchlorid* werden mit 1 ccm *Methyljodid* unter Erwärmen in 50 ccm absol. Äther gelöst. Die klare Lösung wird mit 1.41 g *Magnesium* versetzt und darauf unter Feuchtigkeitsausschluß zum Sieden erhitzt. Nach etwa 45 Min. ist das Mg fast rückstandslos in Lösung gegangen. Das Reaktionsgemisch wird danach noch 2 Stdn. im Sieden gehalten, wobei nach kurzer Zeit ein Niederschlag auszukristallisieren beginnt. Nach Versetzen mit 20 ccm verd. Salzsäure wird der gebildete Niederschlag abfiltriert. Durch Einengen der äther. Mutterlage erhält man eine weitere Menge des Reaktionsproduktes, die zusammen mit obigem Filtrückstand aus Essigester umkristallisiert wird. Ausb. 12 g (78 % d. Th.), Schmp. 133°.

$C_{16}H_{16}O_2Cl_2$  (311.2) Ber. C 61.77 H 5.19 Gef. C 61.83 H 5.33

b) *2-Methoxy-5-chlor-benzaldehyd*: Abweichend von der Vorschrift NG. PH. BUU-HOIS<sup>10)</sup> wurde wie folgt verfahren: 46 g *5-Chlor-salicylaldehyd* werden mit 35 g Kaliumcarbonat, 50 ccm *Dimethylsulfat* und 500 ccm Aceton 3 Stdn. zu kräftigem Sieden erhitzt. Nach Abdestillieren des Acetons wird der Rückstand langsam mit 700 ccm heißem Wasser übergossen, der ausgefallene Niederschlag nach dem Erkalten filtriert. Der Filtrückstand wird mit verd. Natronlauge und anschließend mit viel heißem Wasser, dem man einige Tropfen Essigsäure zusetzt, gewaschen. Nach dem Trocknen über NaOH i. Vak. wird der Aldehyd destilliert. Ausb. 47 g (94 % d. Th.), Sdp.<sub>12</sub> 142—144°, Schmp. 79—81°.

*2.2'-Dimethoxy-5.5'-dichlor-benzoin*: 47 g *2-Methoxy-5-chlor-benzaldehyd* werden in einem Gemisch aus 210 ccm 95-proz. Äthanol und 140 ccm Wasser mit 10 g KCN 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Danach werden 250 ccm Wasser zugegeben und der beim Erkalten kristallisierende Sirup filtriert. Das gelbgefärbte Rohprodukt wird unter Zusatz von Kohle aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 26 g (55 % d. Th.) farblose Tafeln vom Schmp. 104°.

$C_{16}H_{14}O_4Cl_2$  (341.2) Ber. C 56.32 H 4.14 Gef. C 56.34 H 4.12

*2.2'-Dimethoxy-5.5'-dichlor-stilben*: 3 g *2.2'-Dimethoxy-5.5'-dichlor-benzoin* werden mit 10 ccm Eisessig, 20 ccm Salzsäure (*d* 1.19), 10 ccm Toluol und 15 g *amalgamiertem Zink*

<sup>10)</sup> NG. PH. BUU-HOI, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 221, 202 [1945].

24 Stdn. zum Sieden erhitzt. Alle 6 Stdn. werden weitere 10 ccm Salzsäure zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird mehrmals mit insgesamt 200 ccm Äther ausgeschüttelt. Der beim Eindampfen der äther. Lösung hinterbleibende Rückstand wird aus Isopropylalkohol umkristallisiert. Man erhält auf diese Weise das *cis-trans*-Isomerenmischung in einer Ausb. von 1.6 g (59 % d. Th.) vom Schmp. 129–153°.

$C_{16}H_{14}O_2Cl_2$  (309.2) Ber. C 62.15 H 4.57 Gef. C 62.05 H 4.78

Durch Sublimation i. Vak. ließ sich aus dem Gemisch ein Isomeres vom Schmp. 173 bis 174.5° abtrennen.

1.3 g *cis-trans*-Gemisch des 2,2'-Dimethoxy-5,5'-dichlor-stilbens werden in 50 ccm Methanol suspendiert und nach Zugabe von Raney-Nickel unter Normaldruck hydriert. Nach ca. 2 Stdn. sind 120 ccm Wasserstoff aufgenommen. Der abgetrennte Katalysator wird gut mit warmem Benzol nachgewaschen. Benzol und Methanol werden abdestilliert und der Rückstand aus Essigester umkristallisiert. Ausb. 1.1 g (84 % d. Th.), Schmp. 133°.

1.2-Bis-(2-hydroxy-5-chlor-phenyl)-äthan (V): Zu einer heißen Lösung von 9 g IV in 50 ccm Benzol (p. a.) läßt man unter Feuchtigkeitsausschluß eine Lösung von 19 g  $AlBr_3$  in 100 ccm Benzol (p. a.) hinzutropfen. Nach 2 1/2 stdg. Kochen wird das Reaktionsgemisch mit Eis und Salzsäure zersetzt und filtriert. Die Benzolschicht wird mit verd. Natronlauge ausgeschüttelt. Der Filtrückstand wird in dieser Natronlauge gelöst, die Lösung nach Behandlung mit Kohle filtriert und mit verd. Schwefelsäure angesäuert. Umkristallisation aus Benzol. Ausb. 7.75 g (95 % d. Th.), Schmp. 163–164°.

$C_{14}H_{12}O_2Cl_2$  (283.2) Ber. C 59.37 H 4.27 Gef. C 59.38 H 4.61

1.2-Bis-(2-hydroxy-3-nitro-5-chlor-phenyl)-äthan (VI): 6.9 g V werden in 50 ccm Eisessig gelöst und bei einer 20° nicht übersteigenden Temp. mit 6.5 ccm Salpetersäure (d 1.4) nitriert. Die Salpetersäure wird vorher mit einigen Körnchen  $NaNO_2$  orange gefärbt<sup>11)</sup>. Nach 2 Stdn. wird filtriert, gut mit heißem Wasser nachgewaschen und aus Eisessig umkristallisiert. Ausb. 6.5 g (72 % d. Th.), Schmp. 217–219° (Zers.).

$C_{14}H_{10}O_6N_2Cl_2$  (373.2) Ber. C 45.06 H 2.71 Gef. C 44.84 H 2.89

#### 1.2-Bis-(2-methoxy-3-nitro-5-chlor-phenyl)-äthan (VII)

a) 1 g VI wird mit 57 ccm  $n/10$  NaOH i. Vak. über Natriumhydroxyd zur Trockne gedampft. Das rote, staubtrockene Produkt wird mit 0.7 ccm Dimethylsulfat und 1 ccm Xylol 30 Min. unter öfterem Umrühren auf 110–120° erhitzt. Nach dem Erkalten werden 10 ccm Petroläther zugesetzt. Der entstandene Niederschlag wird mit Methanol, verd. Natronlauge und Wasser gewaschen und aus Isopropylalkohol umkristallisiert. Ausb. 0.7 g (65 % d. Th.), Schmp. 156–157°.

b) 2 g IV werden in eine Mischung aus 2 ccm Salpetersäure (d 1.4), 4 ccm konz. Schwefelsäure und 30 ccm Eisessig eingetragen. Nach 3 stdg. Belassen bei 20° wird 5 Min. auf 70° erwärmt. Der nach dem Erkalten auskristallisierte Niederschlag wird aus Isopropylalkohol umkristallisiert. Ausb. 0.8 g (31 % d. Th.), Schmp. 156–157°.

$C_{16}H_{14}O_6N_2Cl_2$  (401.2) Ber. C 47.90 H 3.52 Gef. C 48.32 H 3.57

<sup>11)</sup> Über die katalytische Wirkung von  $HNO_2$  bei der Phenolnitrierung s. S. VEIBEL, Ber. dtsh. chem. Ges. 63, 1577 [1930].