

Beitrag zur Carboxylierung des Thiophens mit Harnstoffchlorid und Oxalylchlorid

Von GERHARD KÜHNHANS, HERBERT REINHARDT und JOHANNES TEUBEL

Inhaltsübersicht

Es wird eine neue Methode zur Carboxylierung von Thiophen mit Harnstoffchlorid und Oxalylchlorid ohne Verwendung FRIEDEL-CRAFTSScher Katalysatoren beschrieben. Die Einführung der Carboxylgruppe erfolgt in 2-Stellung.

Die Anwendbarkeit dieser Reaktion wurde bei Halogenthiofenen, Methylthiophen, Acetylthiophen und 2-Thiophencarbonsäureäthylester untersucht.

Die GATTERMANNsche Synthese, die durch Einwirkung von Harnstoffchlorid und AlCl_3 auf aromatische Kohlenwasserstoffe zu Säureamiden führt, gelingt beim Thiophen nicht¹⁾. Dagegen können Thiophenderivate, wie 3-Methylthiophen oder 2.4-Dimethylthiophen nach dieser Methode zu den entsprechenden Säureamiden umgesetzt werden.

Die Nacharbeitung der Reaktion von Thiophen mit Harnstoffchlorid und AlCl_3 unter weitgehend variierten Reaktionsbedingungen — Einsatz des AlCl_3 -Harnstoffchlorid-Adduktes, Zugabe der beiden Agentien in verschiedener Reihenfolge, das Arbeiten ohne und mit verschiedenen Lösungsmitteln und Arbeitstemperaturen von -20 bis $+20^\circ$ — erbrachte keinen Umsatz zu Thiophencarbonsäureamid und bestätigte die von GATTERMANN gemachten Angaben. Bei diesen Versuchen hatte eine starke Harzbildung und das Fehlen von Thiophen nach der Reaktion gezeigt, daß wasserfreies AlCl_3 durch seine zerstörende Wirkung als Katalysator ungeeignet ist.

Es wurde nun gefunden, daß bei Verwendung des milder wirkenden, wasserfreien FeCl_3 eine Carboxylierung des Thiophens eintrat. Bei verschiedenen Reaktionsbedingungen wurde Thiophen-2-carbonsäureamid in Ausbeuten bis zu 40% der Theorie erhalten.

Hierzu wurden Thiophen, Harnstoffchlorid und FeCl_3 in äquimolaren Mengen bei Gegenwart eines geeigneten Lösungsmittels und bei unterschiedlichen Bedingungen zur Reaktion gebracht. Die besten

¹⁾ L. GATTERMANN, Liebigs Ann. Chem. **244**, 58 (1888).

Ausbeuten wurden mit gealtertem FeCl_3 als Katalysator erzielt, während bei Einsatz von frisch hergestelltem FeCl_3 die Ausbeuten unter 5% der Theorie absanken. Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel erbrachte die besten Resultate, Äthylenchlorid, überschüssiges Thiophen und andere ergaben bei geringen Ausbeuten vermehrte Bildung dunkler Kondensationsprodukte.

Die Tatsache, daß mit dem am stärksten wirksamen FRIEDEL-CRAFTSSchen Katalysator AlCl_3 das Thiophen vollkommen zerstört wird, mit dem milder wirkenden FeCl_3 in frischem Zustand die Carboxylierung in geringem Ausmaß bei noch starker Bildung von Kondensationsprodukten stattfand und mit gealtertem FeCl_3 Ausbeuten an Thiophen-2-carbonsäure bis zu 40% erzielt wurden, ließ einen höheren Umsetzungsgrad bei Einsatz noch milder wirkender Kondensationsmittel erwarten.

Der vorweggenommene Versuch, die Reaktion gänzlich ohne Kondensationsmittel durchzuführen, erbrachte völlig überraschend eine Umsetzung zu Thiophen-2-carbonsäureamid in guter Ausbeute. Äquimolare Mengen Thiophen und Harnstoffchlorid wurden bei Zimmertemperatur zusammengegeben und die vollkommen klare Lösung ohne Temperaturänderung sich selbst überlassen. Die Lösung trübte sich nach einigen Stunden und wurde unter ständiger HCl -Entwicklung nach etwa 20 Stunden fest. Nach dem Abblasen geringer Mengen nicht-umgesetzten Thiophens mit Wasserdampf kristallisierte aus der heißen, farblosen Lösung beim Abkühlen schmelzpunktrees Thiophen-2-carbonsäureamid in 65proz. Ausbeute. Bei Einsatz der doppelt äquimolaren Menge Harnstoffchlorid wurden sogar Ausbeuten bis 76% der Theorie erhalten. Die in Gegenwart von FRIEDEL-CRAFTSSchen Katalysatoren stets beobachteten dunklen Kondensationsprodukte traten bei dieser Reaktionsweise nicht auf.

Diese überraschend leicht auszuführende Reaktion, bei der die Lösung der beiden Reaktionspartner beim bloßen Stehen bei Zimmertemperatur das gewünschte Carboxylierungsprodukt in guter Ausbeute ergibt, stellt eine neue Methode der Darstellung von Thiophen-2-carbonsäure dar. Sie dürfte an Einfachheit, besonders im Hinblick auf eine Darstellung in technischem Maßstab, allen bisher bekannten Methoden überlegen sein²⁾.

Über die Anwendbarkeit der neu aufgefundenen Reaktion liegen vorläufig nur eigene Untersuchungen für in 2-Stellung substituierte Halogenthioephene, für 2-Acetylthiophen, für Thiophen-2-carbonsäure-

²⁾ Zum Wirtschaftspatent angemeldet.

äthylester und für ein technisches Gemisch von 2- und 3-Methylthiophen vor.

Die Umsetzung von 2-Chlorthiophen unter gleichen Bedingungen ergab bis zu 75% nicht umgesetztes Chlorthiophen und ein weißes Kristallgemisch, aus dem sich mit Benzol ein unreines 5-Chlorthiophen-2-carbonsäureamid extrahieren ließ. Durch Verseifen mit Natronlauge konnte aus dem Amid die bei 147–148° schmelzende 5-Chlorthiophen-2-carbonsäure in etwa 10proz. Ausbeute, bezogen auf eingesetztes Chlorthiophen, erhalten werden.

Die Reaktion mit 2-Bromthiophen verlief analog. Hierbei wurde aus dem Rohamid die bei 139° schmelzende 5-Bromthiophen-2-carbonsäure in etwa 8proz. Ausbeute erhalten.

Die schwer abtrennbaren Verunreinigungen bei den Umsetzungen von 2-Chlor- und 2-Bromthiophen entstehen durch intermolekulare Kondensation des Harnstoffchlorids beim Erwärmen. Sie konnten beim 2-Bromthiophen isoliert werden. Es handelt sich dabei um weiße Substanzen mit Stickstoffgehalten bis zu 34%, die bei Temperaturen über 200° sublimieren.

Bei der Umsetzung mit 2-Jodthiophen verfärbte sich die Reaktionsmischung schon nach kurzer Zeit über rotbraun nach schwarz. Die Wasserdampfdestillation lieferte kein Jodthiophen zurück, dagegen wurden etwa 15% des im Jodthiophen enthaltenen Jods in elementarer Form isoliert. Aus dem zurückbleibenden dunklen Rückstand konnten durch Extraktion mit Wasser geringe Mengen verunreinigtes Thiophen-2-carbonsäureamid gewonnen werden. Das erwartete 5-Jodthiophen-2-carbonsäureamid fand sich nicht unter den Reaktionsprodukten.

Die Carboxylierung der in 2-Stellung halogenierten Thiophene verläuft im allgemeinen langsamer und mit geringeren Ausbeuten als beim Thiophen selbst. Die Reaktion mit Chlor- und Bromthiophen, die sich weitgehend ähneln, ergeben durch Kondensationsprodukte des Harnstoffchlorids verunreinigte Amide, deren Säuren in reiner Form erhalten werden. Die Umsetzung mit Jodthiophen scheint anders zu verlaufen; unter Abspaltung von Jod bilden sich dunkle Kondensationsprodukte und geringe Mengen Thiophen-2-carbonsäureamid. Die Bildung eines Carboxylierungsproduktes des Jodthiophens bleibt aus.

Acetylthiophen reagierte mit Harnstoffchlorid bereits bei 0° stürmisch unter Dunkelblaufärbung. Die Aufarbeitung ergab kein Acetylthiophen zurück, keine Carboxylierungsprodukte, sondern nur schwarze amorphe Substanzen.

Die Einführung einer zweiten Carboxylgruppe in das Thiophenmolekül gelingt nicht, wie das Ausbleiben der Reaktion zwischen Thiophen-2-carbonsäureäthylester und Harnstoffchlorid ohne und mit Kon-

densationsmitteln zeigt. Der Ester wurde in jedem Fall fast quantitativ wieder gewonnen.

Für die Erprobung der Anwendbarkeit der aufgefundenen Reaktion an Thiophenhomologen stand nur ein technisches Methylthiophen in geringen Mengen zur Verfügung, das aus einem Gemisch der 2- und 3-Methylthiophene bestand. Die Umsetzung führte unter Braunfärbung der Reaktionsmischung in 23proz. Ausbeute zu einem bei 108° schmelzenden Methylthiophen-carbonsäureamid, das bei der Verseifung das entsprechende bei 86° schmelzende Gemisch isomerer Methylthiophen-carbonsäuren lieferte.

In der Folge wurde versucht, bei der neu aufgefundenen Reaktion das Harnstoffchlorid durch das präparativ leichter zugängliche Oxalylchlorid zu ersetzen.

Oxalylchlorid und Thiophen reagieren bei Zimmertemperatur nicht miteinander. Bei Siedetemperatur des Gemisches erfolgt Umsetzung zu Thiophen-2-carbonsäurechlorid. Die optimale Reaktionsdauer lag bei einem äquimolaren Gemisch bei 60 Stunden und erbrachte Ausbeuten von etwa 35%. Verseifung ergibt schmelzpunktneue Thiophen-2-carbonsäure. Verlängerung der Reaktionszeit führt zu schwarzen Kondensationsprodukten. Nach 90stündigem Umsatz läßt sich kein Carbonsäurechlorid mehr isolieren.

Die Versuche beweisen, daß auch Oxalylchlorid ohne Verwendung eines Katalysators das Thiophen carboxyliert. Wie bei der Umsetzung mit Harnstoffchlorid tritt die Carboxylgruppe in 2-Stellung ein. Oxalylchlorid wirkt als Carboxylierungsmittel in diesem Fall träger als Harnstoffchlorid, wie die erforderlichen härteren Reaktionsbedingungen und die niedrigeren Ausbeuten beweisen.

In Analogie zu den Umsetzungen von Thiophenderivaten und -homologen mit Harnstoffchlorid wurde versucht, in 2-Stellung substituierte Halogenthiophene und technisches Methylthiophen mit Oxalylchlorid zu karboxylieren.

Die unter gleichen Bedingungen wie bei Thiophen durchgeführte Umsetzung von 2-Chlorthiophen mit Oxalylchlorid erbrachte in 20proz. Ausbeute ein Chlorthiophen-carbonsäurechlorid, das bei der Verseifung 5-Chlorthiophen-2-carbonsäure vom Schmelzpunkt 146–147° ergab.

Die Reaktion mit 2-Bromthiophen lieferte das entsprechende Carbonsäurechlorid in Ausbeuten bis zu 27%. Die Verseifung des Säurechlorids führte zu der bei 141–142° schmelzenden 5-Bromthiophen-2-carbonsäure.

Jodthiophen-carbonsäurechlorid konnte in reiner Form nicht erhalten werden. Aus dem Reaktionsgemisch von 2-Jodthiophen mit

Oxalylchlorid gelang jedoch die Isolierung der 5-Jodthiophen-2-carbonsäure in 5proz. Ausbeute.

Der Ansatz von technischem Methylthiophen und Oxalylchlorid lieferte überraschenderweise schon nach 4stündiger Reaktionsdauer Methylthiophen-carbonsäurechlorid in 60proz. Ausbeute. Aus dem Säurechlorid ließ sich durch Umsatz mit Ammoniak in Äther ein Amid vom Schmelzpunkt 108–110° herstellen, das mit dem aus der Umsetzung des gleichen Methylthiophens und Harnstoffchlorid hergestellten Amid keine Schmelzpunktdepression zeigte. Die gleiche Beobachtung wurde beim Mischschmelzpunkt der freien Säure gemacht.

Wie die Versuche zeigen, ergeben die Reaktionen der in 2-Stellung substituierten Halogenthiophene mit Oxalylchlorid gegenüber dem Harnstoffchlorid höhere Ausbeuten an Carboxylierungsprodukten. Die Umsetzung mit Methylthiophen zeigte die gleiche Erscheinung bei wesentlich abgekürzter Reaktionszeit.

Experimenteller Teil

Harnstoffchlorid wurde nach der von RUPE und LABHARDT³⁾ entwickelten und von HOPFF und OHLINGER⁴⁾ vervollkommenen Methode aus Phosgen und Ammoniak hergestellt.

Oxalylchlorid wurde durch Umsetzung von wasserfreier Oxalsäure mit Phosphor-pentachlorid nach der von KHARASCH⁵⁾ verbesserten STAUDINGERSchen Methode⁶⁾ gewonnen.

Thiophen ($d_4^{20} = 1,0640$, $n_D^{20} = 1,5288$) wurde aus Butan und Schwefeldioxyd erhalten⁷⁾. Als Nebenprodukt fiel das von uns verwendete Gemisch der isomeren Methylthiophene an.

2-Chlorthiophen wurde aus Thiophen und Sulfurylchlorid nach THÖL und EBERHARDT⁸⁾ hergestellt,

2-Bromthiophen durch Bromierung von Thiophen in Eisessig nach KRAUSE und RENWANZ⁹⁾,

2-Jodthiophen durch Umsetzung von Thiophen, Jod und Quecksilberoxyd nach MINNIS¹⁰⁾,

2-Acetylthiophen durch eine mit Jod katalysierte Reaktion von Thiophen mit Essigsäureanhydrid¹¹⁾ und

³⁾ H. RUPE und H. LABHARDT, Ber. dtsch. chem. Ges. **33**, 233 (1900).

⁴⁾ H. HOPFF und H. OHLINGER, Z. angew. Chem. **61**, 183 (1949).

⁵⁾ M. S. KHARASCH und H. C. BROWN, J. Amer. chem. Soc. **64**, 329 (1942).

⁶⁾ H. STAUDINGER, Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 3563 (1908).

⁷⁾ A. P. P. 2557664–66, ausg. 19. 6. 1951; Chem. Zbl. **1953**, 2839.

⁸⁾ A. THÖL und O. EBERHARDT, Ber. dtsch. chem. Ges. **26**, 2947 (1893).

⁹⁾ E. KRAUSE und G. RENWANZ, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 1710 (1929).

¹⁰⁾ MINNIS, Org. Synth. **12**, 44 (1932).

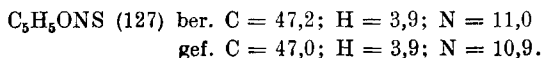
¹¹⁾ A. P. 2457825, ausg. 4. 1. 1949; Chem. Zbl. **1949** II, 1023.

Thiophen-2-carbonsäure-äthylester nach der neu aufgefundenen Reaktion über Thiophen-2-carbonsäureamid.

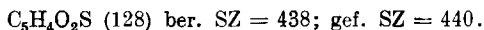
Aluminiumchlorid und Eisen-III-chlorid wurden als technisch reine Produkte von den Chemischen Werken Schkopau bezogen.

Umsetzung von Thiophen mit Harnstoffchlorid und wasserfreiem FeCl_3 als Katalysator

100 cm³ Schwefelkohlenstoff werden auf -10° gekühlt. In das Lösungsmittel werden 39,8 g ($\frac{1}{2}$ Mol) Harnstoffchlorid und unter Turbinieren und weiterer Kühlung 81,3 g ($\frac{1}{2}$ Mol) wasserfreies gealtertes Eisen-III-chlorid langsam zugegeben. Bei -10° werden dann 42 g ($\frac{1}{2}$ Mol) Thiophen zugefügt. Nach dem Entfernen der Kühlung erwärmt sich das Reaktionsgemisch unter weiterem Turbinieren auf Zimmertemperatur unter stetiger HCl-Entwicklung. Nach 4stündiger Reaktion ist die HCl-Entwicklung beendet. Das dunkelbraune, zähe Reaktionsprodukt wird mit Wasser zersetzt und der Schwefelkohlenstoff durch Wasserdampf abgetrieben. Der wäßrige Kolbeninhalt wird heiß von den dunklen, an der Glaswand haftenden Kondensationsprodukten abfiltriert. Beim Abkühlen fallen gelbliche Kristalle aus, die bei der Umkristallisation aus Wasser weiße Kristalle von Thiophen-2-carbonsäureamid vom F. 179° ergeben. Aus der Mutterlauge lassen sich durch Einengen noch kleine Mengen Amid gewinnen. Ausbeute 40% der Theorie, bezogen auf eingesetztes Thiophen.



Die Verseifung mit 4 n-Natronlauge liefert die Thiophen-2-carbonsäure, F. $128-129^\circ$.

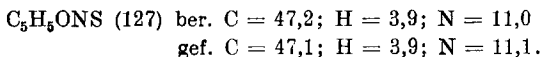


Bei analogen Ansätzen mit frisch hergestelltem Eisen-III-chlorid sank die Ausbeute an Amid bis unter 5% ab.

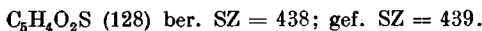
Umsetzung von Thiophen mit Harnstoffchlorid ohne Katalysator

In 84 g (1 Mol) Thiophen werden bei 20° 79,5 g (1 Mol) Harnstoffchlorid gegeben. Unter Trübung der zunächst klaren Lösung wird HCl unter geringem Temperaturanstieg entbunden. Nach etwa 20stündigem Stehen wird das Reaktionsgemisch fest und die HCl-Entwicklung hört auf.

Noch vorhandenes Harnstoffchlorid bzw. dessen Kondensationsprodukte werden mit Eis zersetzt und das Reaktionsgemisch einer Wasserdampfdestillation unterzogen, die nicht umgesetztes Thiophen zurückliefert (25 g). Der fast klare Kolbeninhalt wird heiß filtriert. Beim Abkühlen fällt Thiophen-2-carbonsäureamid vom F. 179° in weißen Kristallen aus. Die Ausbeute beträgt 65% der Theorie.



Die Verseifung mit 4 n-Natronlauge ergibt die Thiophen-2-carbonsäure, F. 129° .



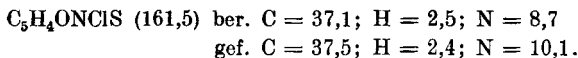
Ein bei 5° durchgeführter Ansatz erbrachte nach 20stündiger Reaktion eine Ausbeute von 47%.

Bei einem bei 45° durchgeführten Ansatz war die Reaktion schon nach 75 Minuten beendet und es ergab sich eine Ausbeute von 27%. Das Amid wurde aus einer großen

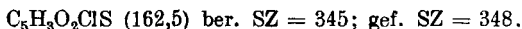
Menge von Zersetzungsprodukten des Harnstoffchlorids mit Benzol extrahiert. Bei den Zersetzungsprodukten handelt es sich um oberhalb 200° sublimierbare Substanzen mit bis zu 34% Stickstoffgehalt. Ein Ansatz mit der doppelt äquimolaren Menge Harnstoffchlorid erbrachte bei 200° in 20stündiger Reaktion eine Ausbeute von 76,5%.

Umsetzung von 2-Chlorthiophen mit Harnstoffchlorid

In 59,3 g (0,5 Mol) 2-Chlorthiophen werden bei 20° 48 g (0,6 Mol) Harnstoffchlorid gegeben und die Mischung 48 Stunden turbiniert. Der Kristallbrei wird mit Eiswasser zersetzt und nicht umgesetztes Chlorthiophen mit Wasserdampf abgetrieben (43 g). Durch Abkühlen der wäßrigen Lösung und durch Einengen der Mutterlauge wurde 5-Chlorthiophen-2-carbonsäureamid, noch verunreinigt durch Harnstoffchlorid-Kondensationsprodukte in 10proz. Ausbeute gewonnen, F. 161–164°. Zweimal aus Benzol umkristallisiert F. 166–168°.

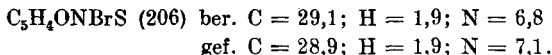


Die Verseifung mit 4n-Natronlauge ergab 5-Chlorthiophen-2-carbonsäure vom F. 147°.

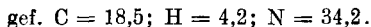


Umsetzung von 2-Bromthiophen mit Harnstoffchlorid

Die Reaktion ergab nach 38stündiger Dauer und Aufarbeitung, wie bei Chlorthiophen beschrieben, 8% der Theorie an 5-Bromthiophen-2-carbonsäureamid in unreiner Form vom F. 158–159°.



Der Rückstand der Umkristallisation aus Benzol (Sblpkt. oberhalb 250°) zeigte folgende Analysenwerte:

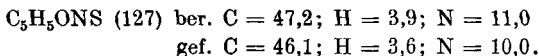


Verseifung des Amids ergab 5-Bromthiophen-2-carbonsäure vom F. 140°.



Umsetzung von 2-Jodthiophen mit Harnstoffchlorid

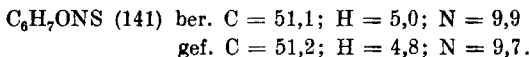
Bei einem analogen Ansatz, wie beschrieben, wurde das Reaktionsgemisch nach kurzer Zeit schwarz. Die Wasserdampfdestillation nach 50stündiger Reaktionszeit erbrachte 15% des im Jodthiophen enthaltenen Jods in elementarer Form. Bei der Aufarbeitung des Destillationsrückstandes wurden sehr wenig farblose Kristalle vom F. 168 bis 169° erhalten, die aus unreinem Thiophen-2-carbonsäureamid bestanden.



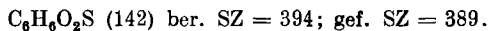
Umsetzung von technischem Methylthiophen mit Harnstoffchlorid

Bei Zugabe des Harnstoffchlorids zum Methylthiophen erfolgte sofort HCl-Entwicklung und Orangefärbung. Die Farbe ging in dunkelbraun über und das Reaktionsgemisch wurde nach 37stündiger Reaktion zähflüssig. Die Wasserdampfdestillation ergab nur wenig Methylthiophen zurück. Aus dem dunklen Destillationsrückstand ließ sich mit

heißem Wasser in 23,3proz. Ausbeute ein bei 108° schmelzendes Methylthiophen-carbonsäureamid extrahieren.



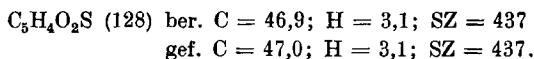
Die durch Verseifung daraus gewonnene Methylthiophen-carbonsäure hatte F. 86°.



Umsetzung von Thiophen mit Oxalylechlorid

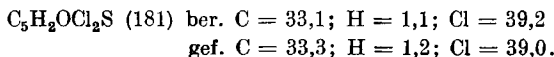
42 g ($\frac{1}{2}$ Mol) Thiophen und 63,5 g ($\frac{1}{2}$ Mol) Oxalylechlorid werden 60 Stunden unter Rückfluß am Sieden gehalten.

Die Destillation ergibt neben nicht umgesetzten Ausgangsprodukten eine bei $\text{Kp}_{21} = 115\text{--}120^\circ$ siedende Fraktion, die bei der Verseifung schmelzpunkt-reine Thiophen-2-carbonsäure liefert. F. 129°, Ausbeute 36,5% der Theorie.

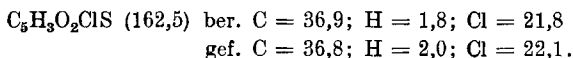


Umsetzung der 2-Halogenothiophene mit Oxalylechlorid

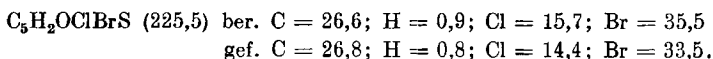
In 2-Stellung halogenierte Thiophene wurden analog umgesetzt. Die Reaktion mit 2-Chlorthiophen erbringt Chlorthiophen-carbonsäurechlorid in 20proz. Ausbeute, das bei $\text{Kp}_{16} = 122\text{--}127^\circ$ destilliert.



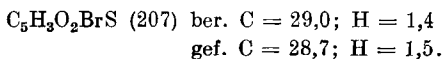
Die Verseifung ergibt 5-Chlorthiophen-2-carbonsäure vom F. 148°.



In gleicher Weise wird aus 2-Bromthiophen und Oxalylechlorid das Bromthiophen-carbonsäurechlorid in 27proz. Ausbeute, $\text{Kp}_{16} = 135\text{--}140^\circ$, gewonnen.

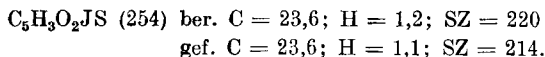


Die daraus erhaltene Säure schmilzt bei 115–117°.



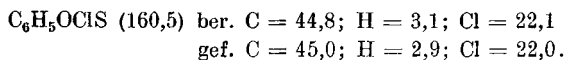
Es gelang nicht, die bei 142° schmelzende 5-Bromthiophen-2-carbonsäure zu isolieren.

Bei der Umsetzung von 2-Jodthiophen mit Oxalylechlorid kann das gebildete Carbonsäurechlorid auf destillativem Wege nicht isoliert werden, da Zersetzung eintritt. Nach Abdestillieren der nicht umgesetzten Ausgangsprodukte wird aus dem verbleibenden dunklen, kristallin erstarrenden Rückstand durch Auskochen mit Wasser 5-Jodthiophen-2-carbonsäure vom F. 133° in 5proz. Ausbeute gewonnen.

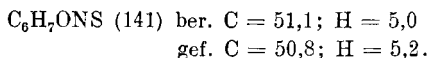


Umsetzung von Methylthiophen mit Oxalylechlorid

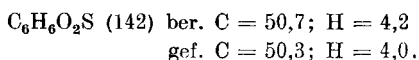
Nach $7\frac{1}{2}$ stündiger Reaktion ist das Gemisch der Komponenten bereits in eine schwarze, zähe Masse übergegangen, aus der kein Carbonsäurechlorid isoliert werden kann. Nach 4stündiger Umsetzungszeit wird aus dem dunkel gefärbten Reaktionsgemisch in 60proz. Ausbeute ein bei $K_{p.20} = 122-135^\circ$ übergehendes Methylthiophen-carbonsäurechlorid erhalten.



Das aus dem Säurechlorid durch Umsetzung mit Ammoniak in Äther gebildete Amid hatte F. $109-112^\circ$.



Die aus dem Säurechlorid gewonnene Säure hatte F. $90-95^\circ$.



Zeitz, VEB Hydrierwerk.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. November 1955.