

Über Derivate des 3, 5-Dimethoxy-benzaldehydes

(V. Mitteilung: Zur Kenntnis der CANNIZZAROSchen Reaktion)

Von

G. LOCK und G. NOTTES

Aus dem Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule in Wien

(Eingegangen am 17. 3. 1933. Vorgelegt in der Sitzung am 23. 4. 1936)

In früheren Mitteilungen¹ wurden Halogenderivate von m-Oxy-, m-Methoxy-benzaldehyd, Iovanillin und Veratrumaldehyd im Verhalten gegen Alkalien untersucht und gefunden, daß nur jene Aldehyde die CANNIZZAROSche Reaktion eingingen, welche mindestens ein zur Aldehydgruppe in Orthostellung unsubstituiertes Wasserstoffatom enthielten, während diortho-substituierte Aldehyde die Formylgruppe als Ameisensäure abspalteten unter Bildung des entsprechenden Halogen-phenols. Dasselbe Verhalten zeigten Aldehyde ohne phenolische Hydroxylgruppe². Bei Dinitroderivaten war diese Regelmäßigkeit dahingehend zu erweitern, daß auch bei 2, 4-Stellung der Nitrogruppen dieselbe Reaktion verursacht wurde.

Durch das charakteristische Verhalten mit Halogenatomen diortho-substituierter Aldehyde ist in manchen Fällen ein bequemes Mittel gegeben, um festzustellen, ob ein derartiger Substituent in Orthostellung zur Aldehydgruppe eingetreten ist oder nicht. Im folgenden wurden Bromierung, Chlorierung und Nitrierung von 3, 5-Dimethoxy-benzaldehyd untersucht und die Konstitution der Derivate zum Teil mit Hilfe dieser Regelmäßigkeit festgelegt.

Die zur Darstellung des 3, 5-Dimethoxy-benzaldehydes durch katalytische Reduktion des entsprechenden Säurechlorides³ als Ausgangsprodukt dienende 3, 5-Dioxy-benzoesäure (α -Resorcyssäure) war nach den bisher beschriebenen Methoden durch Sulfurierung der Benzoesäure zur Disulfosäure und Kalischmelze letzterer nur sehr umständlich herzustellen.

¹ Mh. Chem. 55 (1930) 307 bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) 139 (1930) 199; Mh. Chem. 62 (1933) 178 bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) 141 (1933) 940; Mh. Chem. 64 (1934) 341 bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) 143 (1934) 255.

² Ber. deutsch. chem. Ges. 66 (1933) 1527, 1759; 68 (1935) 1505.

³ F. MAUTHNER, J. prakt. Chem. 87 (1913) 403; 100 (1920) 176.

Die Sulfurierung nach L. BARTH und K. SENHOFER⁴ mit einem Gemisch von Schwefelsäure und Phosphor-pentoxyd oder nach W. HOHENEMSER⁵ mit 70% igem Oleum mußte nach Angaben der Autoren im geschlossenen Gefäß bei 250° ausgeführt werden, da z. B. 70% iges Oleum bei 100° nur Bildung von m-Sulfo-benzoesäure verursachte. K. BRUNNER⁶ arbeitete im offenen Gefäß, indem er Benzoesäure mit 50% igem Oleum auf 220° bis zur vollständigen Wasserlöslichkeit erhitze, weiteres Oleum zufügte und Chlorwasserstoffgas einleitete oder Chlorsulfonsäure zufügte und weiter erhitze. Ausbeuten wurden nicht angegeben.

Wir fanden, daß man 3,5-Disulfo-benzoesäure leicht und in guten Ausbeuten durch einfaches Erhitzen von Benzoesäure mit Oleum von 65% Anhydridgehalt am Rückflußkühler im Ölbad auf 240—250° erhält, welche direkt als Bariumsalz mit Ätzalkali verschmolzen 60—70% der Theorie an 3,5-Dioxy-benzoesäure, bezogen auf Benzoesäure als Ausgangsprodukt, gab.

Über den Schmp. der 3,5-Dioxy-benzoesäure und der daraus erhältlichen 3,5-Dimethoxy-benzoesäure lagen die verschiedensten Angaben vor, für erstere die Schmp. 220°⁴, 225—227°⁷, 230—232°⁸, 232—233°⁹, 235°¹⁰ und 237—240°¹¹, für letztere die Schmp. 175—176°¹², 179—182°^{3, 13}, 185—186°¹¹. Nach sorgfältiger Reinigung konnten in beiden Fällen die Angaben von J. HERZIG und S. EPSTEIN, nämlich 237—240° (unter Zersetzung) bzw. 185—186° bestätigt werden. Die Ursache der verschiedenen Angaben liegt außer in der ungenügenden Reinheit auch in der Zersetzlichkeit der 3,5-Dioxy-benzoesäure.

⁴ Liebigs Ann. Chem. 159 (1871) 217; G. D. GRAVES und R. ADAMS, J. Amer. chem. Soc. 45 (1923) 2439.

⁵ Ber. dtsh. chem. Ges. 35 (1902) 2305.

⁶ Mh. Chem. 50 (1928) 216.

⁷ K. HÖFFGARTNER, Mh. Chem. 14 (1893) 685.

⁸ C. SCHÖFF, K. HEUCK und R. DUNTZE, Liebigs Ann. Chem. 491 (1931) 220; A. ECKERT und F. SEIDEL, J. prakt. Chem. 102 (1921) 340; Y. ASAHINA und F. FUJIKAWA, Ber. dtsh. chem. Ges. 67 (1934) 163.

⁹ G. KOLLER und A. KLEIN, Mh. Chem. 64 (1934) 85; C. BÖTTINGER, Ber. dtsh. chem. Ges. 8 (1875) 374; C. BÜLOW und G. RIESS, Ber. dtsh. chem. Ges. 35 (1902) 3901; M. S. SHAH und G. T. BHATT, J. chem. Soc. London 1933, S. 1373.

¹⁰ D. MRAZER, Mh. Chem. 38 (1917) 216.

¹¹ J. HERZIG und S. EPSTEIN, Mh. Chem. 29 (1908) 661.

¹² F. TIEMANN und F. STRENG, Ber. dtsh. chem. Ges. 14 (1881) 2004 H. MEYER, Mh. Chem. 8 (1887) 429; M. S. SHAH und G. T. BHATT, J. chem. Soc. London 1933, S. 1373.

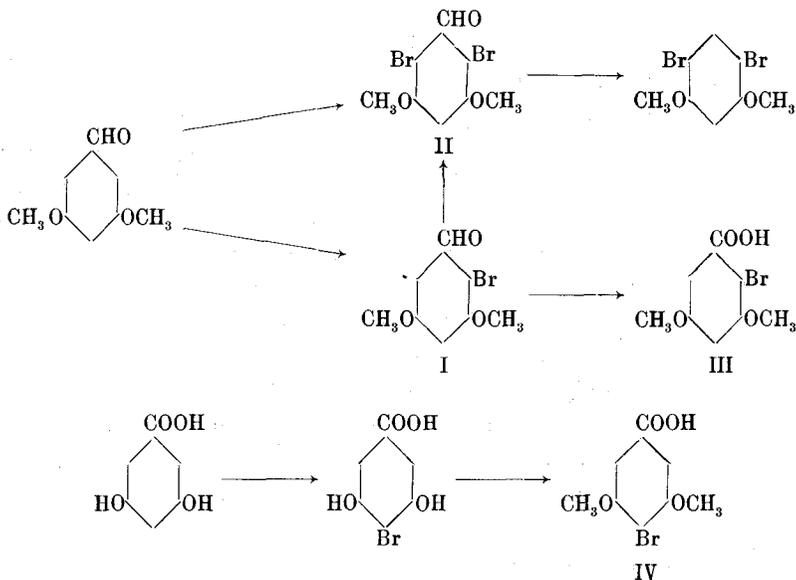
¹³ Y. ASAHINA und Y. TANASE, Ber. dtsh. chem. Ges. 66 (1933) 700; C. BÜLOW und G. RIESS, Ber. dtsh. chem. Ges. 35 (1902) 3901; A. H. SALWAY, J. chem. Soc. London 99 (1911) 1320; O. RICHTER, Chem. Zbl. I (1907) 1742.

Die von F. MAUTHNER³ mit alkoholischer Lauge ohne quantitative Angaben durchgeführte Disproportionierung des 3,5-Dimethoxy-benzaldehydes wurde mit 50 % iger Kalilauge wiederholt und ergab 88 % der Theorie an Alkohol und 88 % der Theorie an Carbonsäure.

3,5-Dimethoxy-benzaldehyd gab bei der Bromierung in essigsaurer Lösung ein Monobrom-Derivat vom Schmp. 107° und ein Dibromderivat vom Schmp. 222—223°. Überschüssiges Brom vermochte selbst in der Wärme in essigsaurer Lösung nicht mehr als zwei Bromatome in das Molekül einzuführen, die Einwirkung blieb beim Dibrom-Derivat stehen, obwohl noch ein substituierbares Wasserstoffatom vorhanden war. Ähnliche Beobachtungen waren früher an anderen Oxy-benzaldehyden gemacht worden, so war z. B. m-Oxy-benzaldehyd in Chloroformlösung mit überschüssigem Brom nur bis zum Dibromderivat bromierbar, während in Essigsäurelösung glatt das Tribromderivat gebildet wurde¹. Auch Isovanillin nahm in essigsaurer Lösung nur ein Bromatom in das Molekül auf¹⁴. Die Stellung der eingetretenen Bromatome ergab sich aus der Reaktion des Dibromderivates mit Kalilauge, wobei Ameisensäure und 4,6-Dibrom-resorcindimethyläther erhalten wurden. Da die Monobromierung, wie auch die Bromierung des Monoderivates zum Diderivat mit guten Ausbeuten vor sich ging, folgte daraus, daß die Bromatome nur in die beiden Orthostellungen zur Formylgruppe eingetreten waren. Die Bromderivate besitzen also die Konstitution eines 2-Brom-3,5-dimethoxy-benzaldehyds (I) und eines 2,6-Dibrom-3,5-dimethoxy-benzaldehyds (II). (Formel siehe umstehend.) Ersterer ging sowohl bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat, als auch bei der Behandlung mit Kalilauge in 2-Brom-3,5-dimethoxy-benzoesäure vom Schmp. 202—203° (korr.) (III) über, bei letzterer Reaktion wurde auch der entstandene 2-Brom-3,5-dimethoxy-benzylalkohol vom Schmp. 96° abgetrennt. Bemerkenswert ist die geringe Reaktionsgeschwindigkeit; nach einstündigem Rühren mit 50 % iger Kalilauge auf dem kochenden Wasserbade wurde fast der gesamte Aldehyd unverbraucht zurückgehalten, nach dreistündigem Rühren war etwa die Hälfte umgesetzt und erst nach 8 Stunden war vollständiger Umsatz zu verzeichnen. 3,5-Dimethoxy-benzaldehyd selbst war nach 1/2 Stunde vollständig in Reaktion getreten. Die Ursache dieser Hemmung war in der Gegenwart des benachbarten Bromatoms zu suchen,

¹⁴ Unveröffentlichter Versuch.

denn ähnliche Beobachtungen wurden schon früher bei der Disproportionierung von 6-Brom-3-oxy-benzaldehyd¹⁵, 2-Brom-isovanillin¹ und 2,6-Dibrom-benzaldehyd² gemacht.



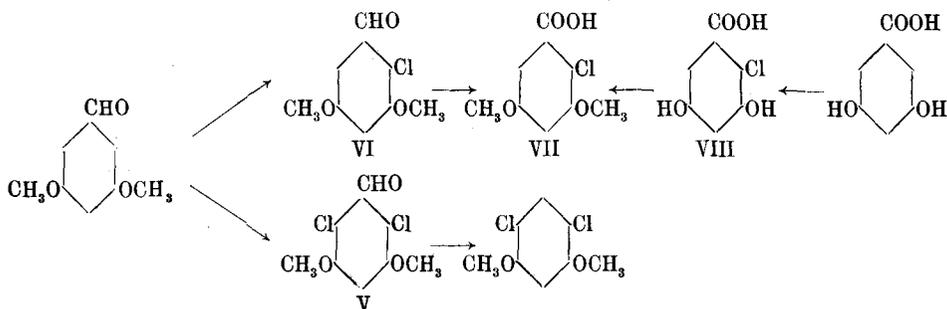
2,6-Dibrom-3,5-dimethoxy-benzoessäure vom Schmp. 256° (korr.) wurde nur durch Oxydation des Aldehyds mit Permanganat erhalten, da ja bei der Reaktion mit Kalilauge wegen der beiderseitigen Orthosubstitution, wie schon eingangs erwähnt, die Aldehydgruppe abgespalten wurde. Von Monobromderivaten der 3,5-Dioxy-benzoessäure bzw. deren Dimethyläther war bisher nur eine 4-Brom-3,5-dioxy-benzoessäure vom Schmp. 253°¹⁶ erhalten worden, deren Konstitution sich aus der Nitrierbarkeit zu einer Dinitro-brom- α -resorecylsäure, die beim Kochen mit Wasser 2-Brom-4,6-dinitro-resorcinn bildet, folgt. Damit in Übereinstimmung stand unsere Beobachtung, daß die durch Methylierung der 4-Brom-3,5-dioxy-benzoessäure entstandene 4-Brom-3,5-dimethoxy-benzoessäure vom Schmp. 251° (korr.) (IV) verschieden war von der von uns durch Disproportionierung bzw. Oxydation mit Permanganat erhaltenen 2-Brom-3,5-dimethoxy-benzoessäure vom Schmp.

¹⁵ G. LOCK, Ber. dtsh. chem. Ges. **62** (1929) 1177.

¹⁶ L. BARTH und K. SENHOFER, Liebigs Ann. Chem. **164** (1872) 115; F. HEMMELMAYR, Mh. Chem. **33** (1912) 989; **34** (1913) 379.

202—203° (korr.) (III), da nur zwei Monobromderivate der 3, 5-Dimethoxy-benzoesäure zu erwarten waren.

Bei der Chlorierung des 3, 5-Dimethoxy-benzaldehydes zu Monoderivaten gelang es nur sehr schwierig und in geringem Maße, reines Monochlorderivat neben etwas Dichlorderivat zu isolieren, leichter gelang die Chlorierung mit 2 Molen Chlor. Die Versuche zur Darstellung eines Trichlorderivates hatten keinen Erfolg. Die Konstitution des Dichlorderivates ergab sich wieder aus der Überführbarkeit in 4, 6-Dichlor-resorcin-dimethyläther mittels Kalilauge als die eines 2, 6-Dichlor-3, 5-dimethoxy-benzaldehydes (V). Monochlor-3, 5-dimethoxy-benzaldehyd war glatt zum 2, 6-Dichlorderivat chlorierbar, daher kommt ihm die Konstitution eines 2-Chlor-3, 5-dimethoxy-benzaldehydes (VI) zu. Die Oxydation dieses Monochlorderivates gab eine 2-Chlor-3, 5-dimethoxy-benzoesäure vom Schmp. 181—182° (VII), welche wahrscheinlich mit der von A. H. SALVAY¹⁷ als 2- oder 4-Chlor-3, 5-dimethoxy-benzoesäure bezeichneten und durch Oxydation eines 2- oder 4-Chlor-3, 5-dimethoxy-phenyl-aethylamins erhaltenen Carbonsäure identisch war, da auch diese den Schmp. 181—182° zeigte. Auch die Disproportionierung gab neben 2-Chlor-3, 5-dimethoxy-benzylalkohol 2-Chlor-3, 5-dimethoxy-benzoesäure (VII). Die Disproportionierung des 2-Chlorderivates verlief viel rascher als die des 2-Bromderivates, nach einstündiger Dauer waren etwa 20%, nach dreistündiger Dauer vollständiger Umsatz zu beobachten. Das stimmte mit früheren qualitativen Angaben über die geringere Hemmung durch Chloratome gegenüber Bromatomen bei der Einwirkung von Kalilauge auf Halogen-benzaldehyde überein².

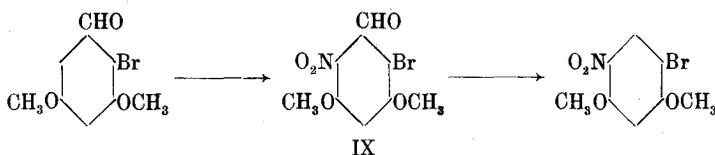


Durch Einwirkung von Sulfurylchlorid in ätherischer Lösung auf 3, 5-Dioxy-benzoesäure wurde 2-Chlor-3, 5-dioxy-benzoe-

¹⁷ J. chem. Soc. London 99 (1911) 1323.

säure vom Schmp. 249° (korr.) (VIII) erhalten, denn durch Methylierung mit Dimethylsulfat wurde obengenannte 2-Chlor-3,5-dimethoxy-benzoesäure vom Schmp. und Misch-Schmp. 181—182° (VII) erhalten.

Die Einführung einer Nitrogruppe in 2-Brom-3,5-dimethoxybenzaldehyd konnte zu einem 4- oder 6-Nitro-2-brom-3,5-dimethoxybenzaldehyd (IX) führen. Nitro-2-brom-3,5-dimethoxybenzaldehyd gab schon beim Kochen mit 10%iger Kalilauge unter Abspaltung von Ameisensäure 4-Brom-6-nitro-resorcindimethyläther vom Schmp. 140°¹⁸, während im Falle von Parasubstitution der Nitrogruppe 4-Brom-2-nitro-resorcindimethyläther vom Schmp. 61°¹⁹ hätte entstehen müssen. Eine andere Reaktion auf orthoständige Nitro- und Formylgruppen mit Aceton und Natronlauge gab nur eine undeutliche Indigofärbung²⁰.



Die Nitrierung von 3,5-Dimethoxybenzaldehyd führte verhältnismäßig leicht zu einem Dinitroderivat, während unter gelinderen Bedingungen kein Mononitroderivat zu erhalten war, es wurden unter den verschiedensten Bedingungen immer nur Dinitroderivat oder harzige Stoffe erhalten. Auch Trinitrierung gelang nicht. Durch Kochen mit 5%iger Kalilauge wurde dieser Dinitro-3,5-dimethoxybenzaldehyd (X) in Dinitro-resorcin-monomethyläther vom Schmp. 110—111°²¹ (XI) übergeführt, es war also gleichzeitig mit der Abspaltung der Aldehydgruppe als Ameisensäure teilweise Verseifung der Methoxylgruppen eingetreten. Von den drei in Betracht kommenden Dinitro-resorcin-monomethyläthern sind zwei bekannt. 4,6-Dinitro-resorcin-1-methyläther vom Schmp. 113°²¹ und 2,4-Dinitro-resorcin-1-methyläther

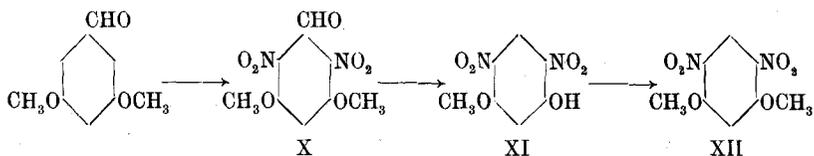
¹⁸ M. S. IYENGAR und H. S. JOIS, Chem. Zbl. I (1931) 2869.

¹⁹ H. KAUFFMANN und W. FRANCK, Ber. dtsh. chem. Ges. 40 (1908) 4002; A. LEVINE und H. LINFORD, J. Americ. chem. Soc. 51 (1929) 524.

²⁰ Über die Beeinflussung der BAYERSchen Indigoreaktion durch Substituenten vgl. L. E. HINKEL, E. ARYLING und W. H. MORGAN, J. chem. Soc. London 1932, S. 985.

²¹ R. MELDOLA und J. V. EYRE, Proceedings of the Chem. Soc. 17 (1901) 131; Chem. Zbl. II (1901) 96; J. J. BLANKSMA, Rec. trav. chim. Pays-Bas. 23 (1904) 122; W. BORSCHKE, Ber. dtsh. chem. Ges. 50 (1918) 1351.

vom Schmp. 108°²². Unser Reaktionsprodukt zeigte mit ersterem, durch Nitrieren von Resorcin-monomethyläther erhaltenem Körper keine Schmp.-Depression. Weiters wurde es durch Methylierung in 4,6-Dinitro-resorcin-dimethyläther vom Schmp. und Misch-Schmp. 157°²³ (XII) übergeführt, woraus sich die 2,6-Stellung der Nitrogruppen im Dinitro-3,5-dimethoxy-benzaldehyd ergab, da im Falle von 2,4-Stellung der Nitrogruppen 2,4-Dinitro-resorcin-dimethyl-



äther vom Schmp. 73°²⁴ hätte entstehen müssen. Erwähnenswert ist noch, daß die Anwesenheit zweier orthoständiger Nitrogruppen die Abspaltung der Aldehydgruppe als Ameisensäure noch mehr erleichtert als die von orthoständigen Bromatom und Nitrogruppe bei 2,6-Brom-nitro-3,5-dimethoxy-benzaldehyd, es genügt kurzes Aufkochen mit 5% iger Kalilauge, um völlige Lösung als Kalisalz des Dinitro-resorcin-monomethyläthers hervorzurufen, während, wie schon erwähnt wurde, bei den 2,6-Dihalogen-Derivaten mehrstündiges Erhitzen auf dem Wasserbade mit 50% iger Kalilauge nötig ist.

Zusammenfassend konnte festgestellt werden, daß bei allen direkten Einführungen von Chloratomen, Bromatomen und Nitrogruppen immer nur die Nachbarstellungen zur Formylgruppe substituiert wurden, Parasubstitution bezüglich der Formylgruppe konnte in keinem Falle nachgewiesen werden.

Beschreibung der Versuche.

3,5-Dioxy-benzoesäure²⁵: 40 g (0.33 Mol) Benzoesäure wurden in einem Glasschliffkolben mit 100 cm³ rauchender

²² J. J. BLANKSMA, Chem. Zbl. I (1909) 644; F. REVERDIN und K. WIDMER, Ber. dtsh. chem. Ges. 46 (1914) 4074; H. VERMEULEN, Rec. trav. chim. Pays-Bas 38 (1919) 107.

²³ J. J. BLANKSMA und Mitarb., Rec. trav. chim. Pays-Bas 21 (1902) 288; Chem. Zbl. I (1909) 1809; H. VERMEULEN, Rec. trav. chim. Pays-Bas 31 (1912) 102.

²⁴ H. KAUFFMANN und W. FRANCK, Ber. dtsh. chem. Ges. 40 (1908) 4003; J. J. BLANKSMA, Chem. Zbl. I (1909) 645; H. VERMEULEN, Rec. trav. chim. Pays-Bas 38 (1919) 107.

²⁵ Teilweise wurde auch ein technisches Produkt verwendet, welches uns die I. G. Farbenindustrie A. G. liebenswürdigerweise überließ, wofür wir auch an dieser Stelle unseren besten Dank aussprechen.

Schwefelsäure mit 65 % Anhydridgehalt (Merck) versetzt und im Ölbad 5 Stunden auf 240–250° (im Bade) erhitzt, wobei durch Warmlaufenlassen des Kühlwassers Sorge zu tragen war, daß der Kühler sich nicht verstopfte. Das Sulfuriergemisch wurde offen über Nacht stehen gelassen und dann vorsichtig mit Wasser verdünnt, wobei das honigartige Reaktionsprodukt anfangs erstarrte, später aber in Lösung ging. Die wässrige Lösung wurde mit Bariumcarbonat neutralisiert, filtriert und das Filtrat eingedampft. Das Bariumsalz (etwa 170 g) wurde bei 280–310° in eine Schmelze von je 120 g Kalium- und Natriumhydroxyd in einer Nickelschale eingetragen und eine Stunde auf diese Temperatur erhitzt. Die in Wasser gelöste Schmelze ergab nach Ansäuern, Ausäthern und Umkristallisieren des Ätherrückstandes aus wenig Wasser, gegebenenfalls unter Zusatz von Kohle, 32 g 3,5-Dioxy-benzoessäure, das sind 63 % der Theorie.

3,5-Dimethoxy-benzaldehyd wurde nach F. MAUTHNER³ aus 3,5-Dioxy-benzoessäure über 3,5-Dimethoxy-benzoessäure und 3,5-Dimethoxy-benzoylchlorid hergestellt. Die Ausbeute bei der katalytischen Reduktion des Säurechlorides betrug etwa 70 % der Theorie.

3,5-Dimethoxy-benzylalkohol³: 4·2 g (0·025 Mol) 3,5-Dimethoxy-benzaldehyd wurden mit 30 g 50 % iger Kalilauge auf dem Wasserbad $\frac{1}{2}$ Stunde erhitzt, wobei sich eine feste Masse abschied, welche beim Verdünnen mit Wasser zum Teil wieder in Lösung ging. Durch Ausäthern wurden 1·85 g 3,5-Dimethoxy-benzylalkohol, das sind 88 % der Theorie, als helles Öl erhalten, das erst nach längerem Stehen erstarrte und nach Kristallisation aus Essigsäure den Schmp. 47–48° zeigte. Durch Ansäuern der alkalischen Lösung wurden 2 g 3,5-Dimethoxy-benzoessäure vom Schmp. 181° erhalten, das sind 88 % der Theorie.

2-Brom-3,5-dimethoxy-benzaldehyd: 2 g 3,5-Dimethoxy-benzaldehyd wurden in 30 cm³ Essigsäure gelöst und mit der molekularen Menge Brom (2 g) in 10 g Essigsäure versetzt, wobei fast augenblicklich Entfärbung eintrat. Nach Versetzen mit Wasser und Erwärmen bis zur Lösung fielen beim Erkalten farblose Kristalle, welche aus verdünntem Alkohol oder wässrigem Aceton umkristallisiert wurden. Die Ausbeute betrug 2·1 g, das sind 85 % der Theorie.

2·970 mg Sbst.: 2·25 mg AgBr.

C₉H₉O₃Br. Ber. Br 32·62.

Gef. „ 32·24.

2-Brom-3, 5-dimethoxy-benzaldehyd bildet farblose Kristalle vom Schmp. 107°. Er ist in warmem Benzol, Toluol, Essigsäure, Methanol und Aethanol leicht, in Ligroin weniger und in Wasser schwer löslich.

Aus der Mutterlauge wurden noch 0·25 g eines weniger reinen Stoffes erhalten (Schmp. etwa 92°), welche aber nach Versetzen mit überschüssigem Brom in Essigsäure 0·3 g 2, 6-Dibrom-3, 5-dimethoxy-benzaldehyd vom Schmp. 222° ergaben.

Phenylhydrazon: 1 g 2-Brom-3, 5-dimethoxy-benzaldehyd wurde mit 0·5 g Phenylhydrazin auf dem Wasserbade 1 Stunde erwärmt, in Alkohol gelöst und heiß mit Wasser bis zur Trübung versetzt. Beim Erkalten erhielt man gelbliche, griesige Würfel, welche durch wiederholte Kristallisation aus Methanol und Aethanol den Schmp. 108° zeigten und mit dem Aldehyd gemischt starke Depression gaben.

6·95 mg Sbst.: 0·522 cm³ N (23·5°, 738 mm). — 9·99 mg Sbst.: 0·774 cm³ N (25°, 744 mm).

C₁₅H₁₅O₂N₂Br. Ber. N 8·35.

Gef. „ 8·39, 8·69.

2-Brom-3, 5-dimethoxy-benzoesäure: 0·5 g 2-Brom-3, 5-dimethoxy-benzaldehyd wurden mit 0·5 g Kaliumpermanganat in 20 cm³ Wasser ½ Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Nach Entfärbung mit Natrium-bisulfit wurden durch Ansäuern 0·46 g Säure erhalten, das sind 85% der Theorie.

8·21 mg Sbst.: 5·901 mg AgBr. — 5·227 mg Sbst.: 1·93 cm³ n/100-NaOH.

C₉H₉O₄Br. Ber. Br 30·62, Mol-Gew. 261.

Gef. „ 30·59, „ 271.

2-Brom-3, 5-dimethoxy-benzoesäure bildet farblose Kristalle vom Schmp. 202—203° (korr., aus verdünntem Alkohol²⁶), die in Alkalien, in Methanol und Aethanol, Aceton und heißem Wasser leicht löslich sind.

Silbersalz: 0·26 g (0·001 Mol) Säure wurden in Ammoniak gelöst, zur Trockene verdampft, wieder in Lösung gebracht und mit Silbernitrat-Lösung versetzt, wobei gelbliche Flocken ausfielen.

1·7 mg Sbst.: 4·535 mg AgCl.

C₉H₉O₄BrAg. Ber. Ag 29·4.

Gef. „ 29·17.

²⁶ Die Schmp.-Bestimmung wurde im auf 200° vorgeheizten Apparat durchgeführt, da bei langsamer Bestimmung niedrigere Schmp., z. B. 199° und darunter, gefunden wurden.

4-Brom-3, 5-dimethoxy-benzoesäure: 1·5 g 4-Brom-3, 5-dioxy-benzoesäure¹⁶ wurden in 20 cm³ 5%iger Natronlauge gelöst und mit 3 g Dimethylsulfat unter Schütteln auf dem Wasserbade erhitzt. Hierauf wurde mit weiterer Natronlauge versetzt, gekocht und angesäuert, wobei 1·6 g Brom-dimethoxy-benzoesäure erhalten wurden.

0·1969 g Sbst.: 0·3520 g AgJ (Zeisel). — 4·837 mg Sbst.: 1·88 cm³ 0·01-n NaOH.
 C₉H₉O₄Br. Ber. CH₃O 23·76, Mol-Gew. 261.
 Gef. „ 23·62, „ 257.

4-Brom-3, 5-dimethoxy-benzoesäure bildet derbe Spieße, schmilzt bei 251° (korr., aus verdünntem Aceton und dann aus Methanol) und gibt gemischt mit der 2-Brom-3, 5-dimethoxy-benzoesäure starke Schmp.-Erniedrigung (Misch-Schmp. etwa 185°).

2-Brom-3, 5-dimethoxy-benzylalkohol: 1 g 2-Brom-3, 5-dimethoxy-benzaldehyd wurde mit 40 g 50%iger Kalilauge unter Rühren 8 Stunden auf dem kochenden Wasserbade erhitzt. Nach Verdünnen mit Wasser und Filtrieren wurden 0·45 g Alkohol erhalten, das sind 90% der Theorie.

8·085 g Sbst.: 6·103 mg AgBr.
 C₉H₁₁O₃Br. Ber. Br 32·39.
 Gef. „ 32·12.

2-Brom-3, 5-dimethoxy-benzylalkohol bildet farblose Kristalle vom Schmp. 96° (aus Methanol und aus Aceton), welche in Methanol, Aethanol, Aceton und Benzol leicht, in Ligroin und besonders in Petroläther schwer löslich sind.

p-Nitro-benzoesäure-ester: 0·3 g Alkohol wurden mit 0·23 g *p*-Nitrobenzoylchlorid und 1 cm³ Pyridin 6 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Nach Eingießen in verdünnte Schwefelsäure fiel ein bald erstarrendes gelbes Öl, welches in Essigester aufgenommen und mit verdünnter Schwefelsäure geschüttelt wurde. Nach Verdampfen des Essigesters wurde aus wässrigem Aceton umkristallisiert, wobei der *p*-Nitro-benzoesäureester des 2-Brom-3, 5-dimethoxy-benzylalkohols in schwach gelblichen Würfelchen vom Schmp. 165° erhalten wurde, welche in Methanol, Aethanol und Äther schwer, in Essigester und Aceton leicht löslich waren.

7·665 mg Sbst.: 0·236 cm³ N (24°, 751 mm).
 C₁₆H₁₄O₆NBr. Ber. N 3·54.
 Gef. „ 3·5.

Aus der ausgeätherten alkalischen Lösung wurden durch Ansäuern 0·45 g 2-Brom-3, 5-dimethoxy-benzoesäure vom Schmp. 202—203° erhalten, das sind 85% der Theorie.

2,6-Dibrom-3,5-dimethoxy-benzaldehyd: *a)* Aus 3,5-Dimethoxy-benzaldehyd: 0'3 g Aldehyd wurden, wie bei der Monobromierung angegeben, aber mit der doppelten Menge Brom in Eisessig behandelt, wobei 0'5 g 2,6-Dibrom-3,5-dimethoxy-benzaldehyd erhalten wurden, das sind 86% der Theorie. *b)* Aus 2-Brom-3,5-dimethoxy-benzaldehyd: 0'62 g Monobromderivat wurden in 20 cm³ Essigsäure gelöst und mit überschüssigem Brom (1'6 g) in Essigsäure (10 g) bis zur Lösung erwärmt, wobei nach kurzer Zeit Nadeln ausfielen, welche nach Kristallisation aus Alkohol oder Aceton den Schmp. 222—223° (korr.) zeigten und mit dem nach *a)* erhaltenen Produkt keine Depression gaben. Die Ausbeute betrug 0'75 g, das sind 92% der Theorie.

0'0964 g Sbst.: 0'1116 g AgBr. — 3'402 mg Sbst.: 3'918 mg AgBr.

C₉H₈O₃Br₂. Ber. Br 49'33.

Gef. „ 49'26, 49'01.

2,6-Dibrom-3,5-dimethoxy-benzaldehyd bildet gelbliche Nadelchen vom Schmp. 222—223° (korr., unter Dunkelfärbung), welche in Alkohol und Essigsäure schwerer löslich sind als das Monoderivat.

Phenylhydrazon: Bei der wie früher durchgeführten Darstellung wurden aus 1 g Aldehyd 1'2 g 2'6-Dibrom-3,5-dimethoxy-benzaldehyd-phenylhydrazon in Form gelblicher Nadeln vom Schmp. 158° (korr.) erhalten, das sind 94% der Theorie.

13'115 mg Sbst.: 0'794 cm³ N (750 mm, 24°). — 8'735 mg Sbst.: 5'1 cm³ N (23°, 753 mm).

C₁₅H₁₄O₂N₂Br₂. Ber. N 6'76.

Gef. „ 6'86, 6'67.

2,6-Dibrom-3,5-dimethoxy-benzoesäure: 0'32 g (0'001 Mol) Aldehyd wurden wie früher oxydiert, wobei durch Filtration 0'15 g Ausgangsprodukt zurückerhalten wurden. Die Ausbeute an Carbonsäure betrug 0'1 g, das sind 56% der Theorie. Auch bei Anwendung eines Überschusses an Oxydationsmittel blieb die Oxydation unvollkommen.

2'603 mg Sbst.: 2'890 mg AgBr. — 4'053 mg Sbst.: 1'166 cm³ n/100-NaOH.

C₉H₈O₄Br₂. Ber. Br 47'00, Mol-Gew. 340.

Gef. „ 47'25, „ 347.

2,6-Dibrom-3,5-dimethoxy-benzoesäure bildet farblose Kristalle vom Schmp. 256° (korr., aus Alkohol), wobei Dunkelfärbung eintritt (Apparat muß auf 250° vorgeheizt werden). Sie färben sich nach einigem Stehen an der Luft rosa und sind

in Alkohol, Äther, Aceton, Essigsäure und heißem Wasser schwerer löslich als die 2-Brom-3,5-dimethoxy-benzoesäure.

Silbersalz: Das wie früher hergestellte Silbersalz kristallisiert beim Versetzen des Ammonsalzes mit Silbernitrat-Lösung in feinen, farblosen Nadelchen.

9'473 mg Sbst.: 3'003 mg AgCl.

$C_9H_7O_4Br_2Ag$. Ber. Ag 24'14.

Gef. „ 23'86.

Eliminierung der Aldehydgruppe aus dem 2, 6-Dibrom-3,5-dimethoxy-benzaldehyd: 1 g Aldehyd wurde mit 40 g 50% iger Kalilauge unter Rühren zehn Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Durch Verdünnen, Filtrieren und Umkristallisieren des Rückstandes aus Alkohol wurden 0'8 g 4, 6-Dibrom-resorcin-dimethyläther vom Schmp. und Misch-Schmp.²⁷ 140—141° erhalten, das sind 88% der Theorie.

0'1166 g Sbst.: 0'1472 g AgBr.

$C_9H_6O_2Br_2$. Ber. Br 54'00.

Gef. „ 53'72.

Das Filtrat wurde mit Phosphorsäure angesäuert, mit Wasserdampf die Ameisensäure übergetrieben und als Kalomel bestimmt. Es wurden 1'351 g Kalomel erhalten, entsprechend 0'132 g Ameisensäure, das sind 93% der Theorie.

2-Chlor-3, 5-dimethoxy-benzaldehyd: 5 g 3,5-Dimethoxy-benzaldehyd wurde in 15 cm³ Essigsäure gelöst und unter schwacher Kühlung mit durch Kohlendioxyd verdünntem Chlorgas (aus 1'9 g Kalium-permanganat) chloriert. Die ausgefallene, unscharf schmelzende Kristallmasse wurde mit Alkohol ausgekocht, wobei 2, 6-Dichlor-3,5-dimethoxy-benzaldehyd (0'5 g aus Aceton) ungelöst blieb. Die heiße alkoholische Lösung wurde mit Wasser versetzt, abgekühlt und die Fällung nochmals aus Methanol kristallisiert, wobei 1'6 g 2-Chlor-3,5-dimethoxy-benzaldehyd erhalten wurden.

5'32 mg Sbst.: 3'8 mg AgCl. — 6'89 mg Sbst.: 4'986 mg AgCl.

$C_9H_6O_3Cl$. Ber. Cl 17'73.

Gef. „ 17'65, 17'9.

2-Chlor-3, 5-dimethoxy-benzaldehyd bildet weißlichgraue Kristalle vom Schmp. 119'5°, welche in Aceton, Alkohol und Essigsäure leicht löslich sind.

²⁷ F. TIEMANN und A. PARRISIUS, Ber. dtsh. chem. Ges. 13 (1880) 2365; M. HÖNIG, Ber. dtsh. chem. Ges. 11 (1878) 1041.

Aus den Mutterlaugen der Chlorierung, welche durch Kristallisation nicht gereinigt werden konnten, wurde durch weitere Chlorierung 2,6-Dichlor-3,5-dimethoxy-benzaldehyd gewonnen.

Semicarbazon: 0·4 g Aldehyd (0·002 Mol), 0·3 g Semicarbacid-hydrochlorid und 0·2 g Soda in wenig Wasser wurden mit Alkohol gekocht. Nach Versetzen mit Wasser wurde das Semicarbazon vom Schmp. 218° (korr., aus Alkohol-Benzol-Gemisch) in fast quantitativer Ausbeute erhalten. Es ist in Benzol schwer und in Aethanol leicht löslich.

5·613 mg Sbst.: 0·814 cm³ N (23°, 739 mm). — 8·435 mg Sbst.: 1·256 cm³ N (24°, 750 mm).

C₁₀H₁₂O₃N₃Cl. Ber. N 16·31.

Gef. „ 16·27, 16·89.

2-Chlor-3,5-dimethoxy-benzoesäure: Die Oxydation des 2-Chlor-3,5-dimethoxy-benzaldehydes wurde wie bei den Bromderivaten mit Kaliumpermanganat durchgeführt.

1·78 mg Sbst.: 0·845 cm³ n/100-NaOH.

C₉H₉O₄Cl. Ber. Mol-Gew. 216·5.

Gef. „ 210·7.

2-Chlor-3,5-dimethoxy-benzoesäure bildet farblose Nadeln vom Schmp. 181—182° (korr., aus Alkohol), welche, mit 3,5-Dimethoxy-benzoesäure vom Schmp. 181° gemischt, Depression zeigen. Sie ist leicht löslich in Alkohol, Aceton und Wasser.

2-Chlor-3,5-dimethoxy-benzylalkohol: 1 g 2-Chlor-3,5-dimethoxy-benzaldehyd wurde wie früher 3 Stunden mit 50% iger Kalilauge erhitzt, wobei 0·45 g Alkohol erhalten wurden, das sind 90% der Theorie.

4·21 mg Sbst.: 3·015 mg AgCl. — 5·495 mg Sbst.: 3·817 mg AgCl.

C₉H₁₁O₃Cl. Ber. Cl 17·52.

Gef. „ 17·71, 17·18.

2-Chlor-3,5-dimethoxy-benzylalkohol bildet schwach rosa verfärbte Blättchen vom Schmp. 127° (aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle).

Die alkalischen Filtrate gaben beim Ansäuern 0·47 g 2-Chlor-3,5-dimethoxy-benzoesäure vom Schmp. 181—182°, das sind 87% der Theorie.

2,6-Dichlor-3,5-dimethoxy-benzaldehyd: a) Aus 3,5-Dimethoxy-benzaldehyd: 2 g 3,5-Dimethoxy-benzaldehyd wurden in 20 cm³ Essigsäure gelöst und bei Raumtemperatur ein rascher Chlorstrom eingeleitet, wobei sich die Lösung erwärmte und ein Brei von Chlorierungsprodukten entstand, welche filtriert

und aus Alkohol umkristallisiert wurden. Die Ausbeute betrug 70% der Theorie. *b)* Aus 2-Chlor-3,5-dimethoxy-benzaldehyd: 0·5 g Monochlorderivat wurden auf analoge Weise zum Dichlorderivat chloriert, wobei 85% der Theorie an letzterem erhalten wurden.

5·82 mg Sbst.: 7·185 mg AgCl. — 4·07 mg Sbst.: 4·96 mg AgCl.

$C_9H_8O_3Cl_2$. Ber. Cl 30·21.

Gef. „ 30·55, 30·15.

2,6-Dichlor-3,5-dimethoxy-benzaldehyd bildet feine farblose Nadeln vom Schmp. 180—181° (korr.), welche ähnliche Löslichkeits-eigenschaften wie das Dibromderivat besitzen.

Semicarbazon: Aus 0·3 g Aldehyd wurden wie früher 0·35 g in heißem Alkohol und Aceton leicht lösliche, farblose Kristalle vom Schmp. 272° (unkorr., unter Zersetzung) erhalten.

8·389 mg Sbst.: 1·07 cm³ N (21°, 751 mm). — 4·24 mg Sbst.: 0·548 cm³ N (27°, 750 mm).

$C_{10}H_{11}O_3N_3Cl_2$. Ber. N 14·39.

Gef. „ 14·63, 14·51.

2,6-Dichlor-3,5-dimethoxy-benzoesäure: 0·4 g Dichlorderivat wurden mit einer Lösung von 0·4 g Kaliumpermanganat in 20 cm³ Wasser auf dem Wasserbad vier Stunden erhitzt. Es wurden 0·4 g Säure erhalten, das sind 93% der Theorie.

4·813 mg Sbst.: 5·44 mg AgCl. — 3·304 mg Sbst.: 1·31 cm³ 0·01 n-NaOH. — 8·87 mg Sbst.: 3·651 cm³ 0·01 n-NaOH.

$C_9H_8O_4Cl_2$. Ber. Cl 28·29, Mol-Gew. 251.

Gef. „ 27·96, „ 252, 243.

2,6-Dichlor-3,5-dimethoxy-benzoesäure bildet farblose Kristalle vom Schmp. 209° (korr., aus verdünntem Aceton), welche in heißem Wasser und Alkohol leichter löslich sind als das entsprechende Dibromderivat.

Eliminierung der Aldehydgruppe: 0·5 g 2,6-Dichlor-3,5-dimethoxy-benzaldehyd wurden wie früher mit 50% iger Kalilauge 3 Stunden auf dem Wasserbade gerührt, verdünnt und filtriert, wobei 0·4 g 4,6-Dichlor-resorcin-dimethyläther vom Schmp. 118·5° erhalten wurden, das sind 91% der Theorie. Ein Misch-Schmp. mit einem durch Chlorierung von Resorcin-dimethyläther hergestellten Präparat²⁸ ergab keine Erniedrigung.

0·1215 g Sbst.: 0·1672 g AgCl.

$C_8H_8O_2Cl_2$. Ber. Cl 34·26.

Gef. „ 34·04.

²⁸ K. v. AUWERS und P. POHL, Liebigs Ann. Chem. 405 (1914) 279.

Die Ameisensäure-Bestimmung ergab 0'85 g Kalomel, entsprechend 0'083 g Ameisensäure, das sind 85 % der Theorie.

2-Chlor-3, 5-dioxy-benzoesäure: 0'8 g 3, 5-Dioxy-benzoesäure wurden in 40 cm³ absolutem Äther gelöst und mit 0'7 g Sulfurylchlorid versetzt. Nach halbstündigem Stehen wurde der Äther verdampft und der Rückstand (0'85 g) wiederholt aus Wasser umkristallisiert.

4'29 mg Sbst.: 3'25 mg AgCl. — 3'553 mg Sbst.: 1'945 cm³ 0'01 n-NaOH. —
3'804 mg Sbst.: 2'214 cm³ 0'01 n-NaOH.

C₇H₅O₄Cl. Ber. Cl 18'81, Mol-Gew. 188'5.

Gef. „ 18'74, „ 183, 172.

2-Chlor-3, 5-dioxy-benzoesäure bildet farblose Kristalle vom Schmp. 249° (korr., aus Wasser), welche in Wasser, Alkohol, Äther und Essigsäure leicht, in Benzol und Ligroin schwer löslich sind. Durch Schütteln der alkalischen Lösung auf dem Wasserbade mit Dimethylsulfat und folgendem Ansäuern werden 83 % der Theorie an 2-Chlor-3, 5-dimethoxy-benzoesäure vom Schmp. und Misch-Schmp. 181—182° (korr., aus verdünntem Alkohol) erhalten.

2-Brom-6-nitro-3, 5-dimethoxy-benzaldehyd: 2 g 2-Brom-3, 5-dimethoxy-benzaldehyd wurden in 40 cm³ Salpetersäure (d=1'4) verteilt und so lange unter Kühlung mit Salpetersäure (d=1'5) versetzt, bis Lösung eingetreten war, wozu etwa 30—40 cm³ benötigt wurden. Das Reaktionsprodukt wurde in Wasser gegossen und die Fällung aus Essigsäure kristallisiert. Die Ausbeute betrug etwa 52 % der Theorie.

6'9 mg Sbst.: 0'299 cm³ N (26°, 750 mm).

C₉H₅O₅NBr. Ber. N 4'83.

Gef. „ 4'88.

2-Brom-6-nitro-3, 5-dimethoxy-benzaldehyd schmilzt bei 212 bis 213° (korr., aus Alkohol). Er ist in Alkohol, Essigsäure und Aceton schwerer löslich als 2-Brom-3, 5-dimethoxy-benzaldehyd. Mit Aceton und Natronlauge gibt er eine undeutliche, grünliche Färbung.

Phenylhydrazon: Das wie früher hergestellte Phenylhydrazon zeigt den Schmp. 153° (korr., aus Aceton und Methanol).

4'38 mg Sbst.: 0'424 cm³ N (24°, 744 mm).

C₁₅H₁₄O₄N₃Br. Ber. N 11'06.

Gef. „ 10'9.

2-Brom-6-nitro-3,5-dimethoxy-benzoesäure: Die Oxydation des Aldehydes mit Permanganat ergab nach Kristallisation aus verdünntem Alkohol die Carbonsäure vom Schmp. 232° (korr., unter Zersetzung), welche in heißem Wasser, Aethanol, Methanol und Aceton leicht löslich war.

4'985 mg Sbst.: 1'479 cm³ 0'01 n-NaOH.

C₉H₈O₆NBr. Ber. Mol-Gew. 306.

Gef. „ 337.

Eliminierung der Aldehydgruppe: 0'4 g 2-Brom-6-nitro-3,5-dimethoxy-benzaldehyd wurden mit 10%iger Kalilauge am Rückflußkühler gekocht. Durch Filtrieren wurden 0'2 g 4-Brom-6-nitroresorcin-dimethyläther vom Schmp. und Misch-Schmp. 140° (korr., aus verdünntem Methanol)^{18, 29} erhalten.

8'565 mg Sbst.: 0'406 cm³ N (23°, 741 mm).

C₈H₈O₄NBr. Ber. N 5'34.

Gef. „ 5'33.

Im Filtrat wurde wie früher 0'0538 g Ameisensäure nachgewiesen, das sind 85% der Theorie.

2,6-Dinitro-3,5-dimethoxy-benzaldehyd: 3 g 3,5-Dimethoxy-benzaldehyd wurden bei -5° in 30 cm³ Salpetersäure (d=1'5) in kleinen Teilen unter heftigem Schütteln eingetragen. Durch Eingießen in Wasser wurden gelbliche Flocken (2'45 g) erhalten, die aus Essigsäure umkristallisiert wurden.

5'54 mg Sbst.: 0'539 cm³ N (20°, 741 mm). — 4'881 mg Sbst.: 0'485 cm³ N (28°, 750 mm).

C₉H₈O₇N₂. Ber. N 10'94.

Gef. „ 11'08, 11'11.

2,6-Dinitro-3,5-dimethoxy-benzaldehyd bildet gelbliche, sich bald grünlich verfärbende Kristalle vom Schmp. 228° (korr.), welche in Alkohol wenig, in heißer Essigsäure und heißem Aceton leicht löslich sind.

Phenylhydrazon: Das wie früher in alkoholischer Lösung hergestellte Phenylhydrazon zeigt nach Kristallisation aus Methanol den Schmp. 211° (korr., unter Zersetzung) und kristallisiert in dunkelorange-farbenen Blättchen, welche in warmem Benzol, Alkohol und Aceton leicht löslich sind.

5'722 mg Sbst.: 0'814 cm³ N (27°, 751 mm).

C₁₅H₁₄O₆N₄. Ber. N 16'19.

Gef. „ 15'99.

²⁹ N. M. CULLINANE und D. PHILPOTT, J. chem. Soc. London 1929, S. 1761. —
RAO, SRIKANTIA und IYENGAR, J. chem. Soc. London 127 (1925) 556.

2, 6-Dinitro-3, 5-dimethoxy-benzoesäure: Die wie früher hergestellte, gelblich gefärbte Carbonsäure zeigt nach Kristallisation aus Alkohol und Aceton den Schmp. 232—233° (korr., unter Zersetzung). Sie ist leicht löslich in heißem Benzol, Alkohol und Aceton, unlöslich in kaltem und wenig löslich in heißem Wasser.

6'12 mg Sbst.: 0'549 cm³ N (24°, 757 mm). — 5'14 mg Sbst.: 1'86 cm³ 0'01 n-NaOH.
— 5'723 mg Sbst.: 2'07 cm³ 0'01 n-NaOH.

C₉H₈O₈N₂. Ber. N 10'3, Mol-Gew. 272.

Gef. „ 10'27, „ 275, 276.

Eliminierung der Aldehydgruppe: 0'5 g 2, 6-Dinitro-3, 5-dimethoxy-benzaldehyd wurden mit 40 cm³ 5% iger Kalilauge am Rückflußkühler gekocht, bis vollständige Lösung eingetreten war. Beim Erkalten fiel aus der roten Lösung ein gelbes Kaliumsalz aus, welches durch Verdünnen mit Wasser in Lösung gebracht wurde. Durch Ansäuern mit Phosphorsäure wurden 0'37 g 4, 6-Dinitro-resorcin-monomethyläther vom Schmp. und Misch-Schmp.²¹ 110—111° (aus verdünntem Alkohol) erhalten, das sind 88% der Theorie.

7'588 mg Sbst.: 0'885 cm³ N (23°, 737 mm).

C₇H₈O₆N₂. Ber. N 13'08.

Gef. „ 13'04.

Die Bestimmung der Ameisensäure ergab 0'839 g Kalomel, entsprechend 0'082 g Ameisensäure, das sind 91% der Theorie.

Methylierung des 4, 6-Dinitro-resorcin-monomethyläthers: 0'3 g des Eliminierungsproduktes wurden mit der äquivalenten Menge Kalilauge zur Trockene verdampft und das gelbe Kalisalz mit 0'6 g Dimethylsulfat 1/2 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, wobei Entfärbung eintrat. Durch Evakuieren und Waschen mit warmer Bicarbonatlösung wurde überschüssiges Dimethylsulfat entfernt und der Rückstand (Schmp. 153—156°) aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, wobei 0'05 g 4, 6-Dinitro-resorcin-dimethyläther vom Schmp. 157°³⁰ erhalten wurden.

8'834 mg Sbst.: 0'965 cm³ N (22°, 742 mm).

C₈H₈O₆N₂. Ber. N 12'29.

Gef. „ 12'34.

³⁰ R. MELDOLA und J. V. EYRE, Proceedings chem. Soc. 17 (1901) 131; Chem. Zbl. II (1901) 96; J. J. BLANKSMA, Chem. Zbl. I (1909) 1809; MEERUM TERWOGT, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 21 (1902) 288.