

Über die Struktur der künstlichen Harze

VIII. Mitt.: Zur Darstellung von 3,5-disubstituierten
2-Hydroxybenzaldehyden

Von

G. Zigeuner und K. Jelinek

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität
Graz

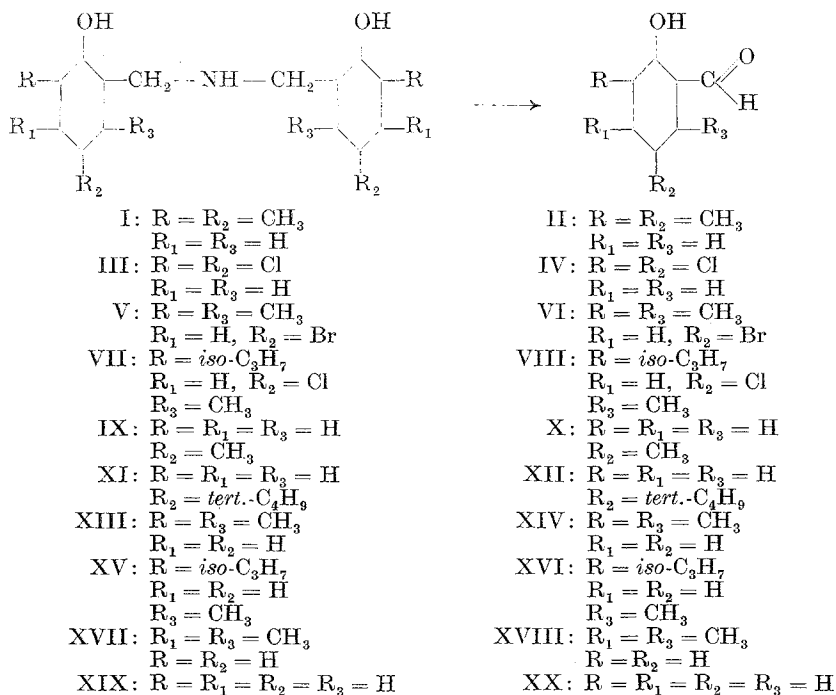
(Eingegangen am 14. März 1959)

3,5-disubstituierte 2-Hydroxybenzaldehyde lassen sich in guten Ausbeuten durch Oxydation der entsprechenden Dihydroxydibenzylamine darstellen.

Im Verlauf unserer Untersuchungen über den oxydativen Abbau von $\text{CH}_2\text{—N}$ -Brücken in Phenol-Hexamethylentetramin-Kondensaten wurde auch das Verhalten von Dihydroxydibenzylaminen, analog gebauten Dreikernverbindungen, sowie Tris-(hydroxybenzyl)-aminen gegenüber m-nitrobenzolsulfosaurem Natrium in wäßrigem Alkali bzw. Eisessig untersucht. Das 2,2'-Dihydroxy-3,5,3',5'-tetramethyl-dibenzylamin I gibt in guten Ausbeuten den 2-Hydroxy-3,5-dimethylbenzaldehyd II, das 2,2'-Dihydroxy-3,5,3',5'-tetrachlordibenzylamin III den 2-Hydroxy-3,5-dichlorbenzaldehyd IV. In analoger Weise bilden sich aus den Dibenzylaminen V und VII die Hydroxybenzaldehyde VI und VIII.

Bei Oxydation von Dihydroxydibenzylaminen mit reaktiven o-Stellen sinken die Ausbeuten an Hydroxybenzaldehyden. So können das 2,2'-Dihydroxy-5,5'-dimethyl-(IX) und das 2,2'-Dihydroxy-5,5'-di-p-tert. butyl-dibenzylamin XI nur in 30proz. Ausbeute in die Aldehyde X und XII umgewandelt werden. Aus Dihydroxydibenzylaminen mit freien p-Stellen (XIII, XV) entstehen bei gleicher Behandlung nur 5—10% der entsprechenden Hydroxybenzaldehyde XIV und XVI.

Der Grund für dieses unterschiedliche Verhalten der einzelnen Dihydroxydibenzylamine liegt darin, daß die Dibenzylamine IX, XI, XIII und XV vor dem Angriff durch das m-nitrobenzolsulfosaure Natrium teilweise einer intermolekularen Cracking durch die freien Kernstellen



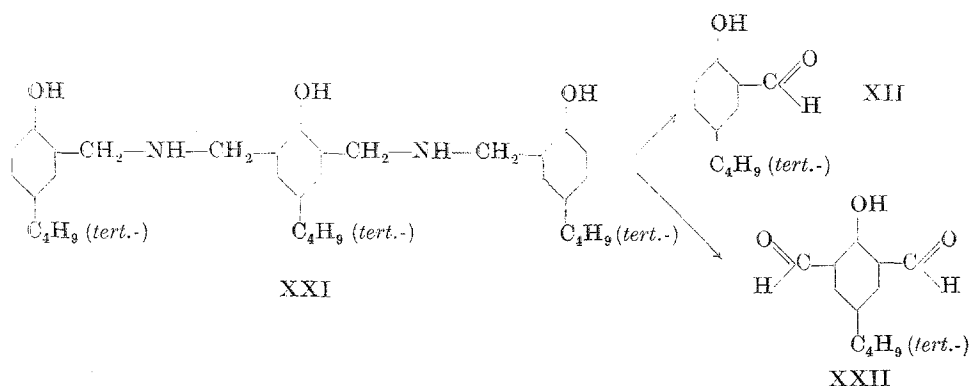
in der von *G. Zigeuner* und *O. Gabriel*¹ diskutierten Weise unterliegen. Wie die Ausbeuten an den Hydroxybenzaldehyden X, XII, XIV, XVI zeigen, tritt die intermolekulare Cracking bei Anwesenheit von freien o-Stellen (IX, XI) in geringerem Maße als bei Anwesenheit von freien p-Stellen (XIII, XV) ein. Dieser Befund steht mit den Beobachtungen von *G. Zigeuner* und *Th. Völker*² im Einklang, wonach Methylenaminbrücken in Phenol-Hexa-Kondensaten durch p-reaktive Phenole wesentlich leichter als durch o-reaktive gecrackt werden.

In Übereinstimmung mit den bisherigen Ergebnissen bilden sich bei Behandlung der Hydroxydibenzylamine XVII und XIX mit m-nitrobenzolsulfosaurem Natrium nur Spuren der Aldehyde XVIII und XX.

Weitere Versuche, Hydroxybenzylaminketten zu den entsprechenden Mono- und Dialdehyden abzubauen, führten nur am Beispiel des Dreikernes XXI zum Ziel; hier wurden der Monoaldehyd XII und der Dialdehyd XXII in relativ guten Ausbeuten erhalten. Längere, dem Dreikern analog gebaute Ketten geben bei Behandlung mit m-nitrobenzolsulfosaurem Natrium nur den Monoaldehyd XII; ein Zeichen dafür, daß hier lediglich Oxydation an den Kettenenden erfolgt.

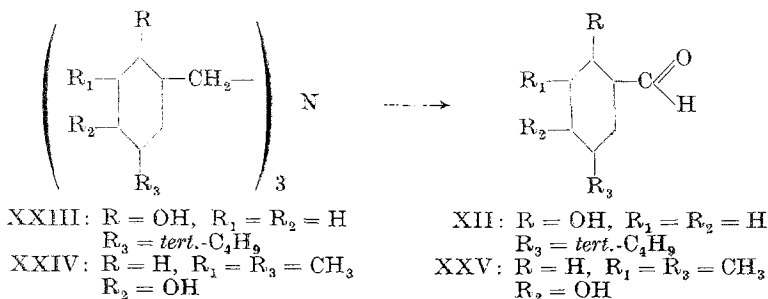
¹ *G. Zigeuner* und *O. Gabriel*, Mh. Chem. **81**, 952 (1950).

² *G. Zigeuner* und *Th. Völker*, Mh. Chem. **83**, 100 (1952).



Bei Oxydation der Tris-hydroxybenzyl-amine XXIII, XXIV entstanden die Aldehyde XII und XXV in Ausbeuten um 30%.

In sämtlichen Fällen wurde beim Arbeiten im alkalischen Medium das Auftreten der entsprechenden Salicylsäuren beobachtet.



Auf Grund der in hohen Ausbeuten verlaufenden oxydativen Spaltung der Dibenzylamine I, III, V, VII wurde nun eine Synthese der nach den gebräuchlichen präparativen Methoden oft nur schlecht darstellbaren 2-Hydroxy-3,5-disubstituierten Benzaldehyde entwickelt. Hier wird das entsprechende Phenol durch Härtung mit Hexamethylentetramin in das Dibenzylamin übergeführt, das Reaktionsprodukt durch Ausziehen mit Wasser vom überschüssigen Hexa befreit und das Rohprodukt der Behandlung mit *m*-nitrobenzolsulfosaurem Natrium unterworfen. Auf diese Weise konnten die Aldehyde II, IV, VI, VIII in Ausbeuten bis zu 78% erhalten werden.

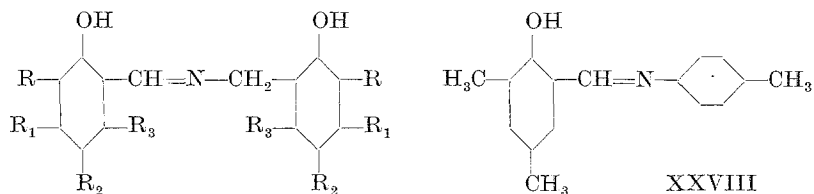
Diese Aldehydsynthese beruht auf einer oxydativen Sprengung der CH₂-N-Brücken in Dihydroxydibenzylaminen. Im Gegensatz hierzu bilden sich bei der Aldehydsynthese nach Duff³ Azomethine^{1, 4}, die dann hydro-

³ J. C. Duff und E. J. Bills, J. chem. Soc. [London] 1934, 1305; C. J. Duff, J. chem. Soc. [London] 1941, 547.

⁴ J. C. Duff und V. J. Furness, J. chem. Soc. [London] 1951, 1512.

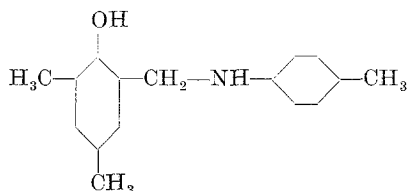
lytisch gespalten werden. Die Ausbeuten bei der Synthese der Aldehyde II, IV, VI und VIII nach dem *Duff*schen Verfahren³ liegen bedeutend tiefer als bei der von uns entwickelten Oxydationsmethode.

Wie weitere Versuche zeigten, können auch Azomethine XXVI, XXVII durch Oxydation mit *m*-nitrobenzolsulfosaurem Na in Ausbeuten bis zu 60% in die entsprechenden Aldehyde II und XVIII umgewandelt werden. Die Aldehyde II und XVIII entstehen hier sowohl durch hydrolytische als auch oxydative Spaltung von XXVI und XXVII. Die Anwesenheit



XXVI: $\text{R} = \text{R}_2 = \text{CH}_3$, $\text{R}_1 = \text{R}_3 = \text{H}$

XXVII: $\text{R} = \text{R}_2 = \text{H}$, $\text{R}_1 = \text{R}_3 = \text{CH}_3$



von reaktiven Kernstellen stört die Reaktion kaum. Auf Grund dieser Experimente wurde nun versucht, die Ausbeute des *Duff*schen Verfahrens³ durch Zugabe von *m*-nitrobenzolsulfosaurem Na zu erhöhen. Es konnte jedoch nur in einigen Fällen eine Steigerung der Ausbeute festgestellt werden.

Durch den Abbau mit *p*-Toluidin werden die Dibenzylamine V, VII, IX, XIII, XV in die entsprechenden *p*-Toluide übergeführt. Das Azomethin XXVI gibt bei gleicher Behandlung das 2-Hydroxy-3,5-dimethylbenzyl-*p*-toluidid XXIX und das *N*-2-Hydroxy-3,5-dimethylbenzal-*p*-toluidin XXVIII.

Experimenteller Teil

1. Darstellung der Dihydroxydibenzylamine

a) *2,2'*-Dihydroxy-3,3'-diisopropyl-5,5'-dichlor-6,6'-dimethyldibenzylamin (*VII*): 18,4 g 2-Isopropyl-4-chlor-5-methylphenol wurden mit 15 g Hexa 2 Stdn. auf 130° erhitzt und dann in Alkohol eingegossen. Aus Alkohol Blättchen vom Schmp. 126°. Ausb. 87% d. Th.

$\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{Cl}_2\text{NO}_2$. Ber. N 3,41. Gef. N 3,25.

b) *2-Hydroxy-3-isopropyl-5-chlor-6-methylbenzyl-p-toluidid*: 1 g VII und 2 g p Toluidin 2 Stdn. auf 120° erhitzen. Farblose lange Nadeln vom Schmp. 110°.

$C_{18}H_{22}ClNO$. Ber. N 4,62. Gef. N 4,70.

c) *2,2'-Dihydroxy-3,6,3',6'-tetramethyl-5,5'-dibromdibenzylamin (V)*: 10 g 2,5-Dimethyl-4-bromphenol und 7 g Hexa wie unter a) behandelt. Nadeln aus Alkohol. Schmp. 180°, Ausb. 82% d. Th.

$C_{18}H_{21}Br_2NO_2$. Ber. N 3,16. Gef. N 3,23.

d) *2-Hydroxy-3,6-dimethyl-5-brom-benzyl-p-toluidid*: 1 g V und 2 g p-Toluidin wie unter b) behandelt. Farblose Nadeln aus Cyclohexan. Schmp. 137°.

$C_{16}H_{18}BrNO$. Ber. N 4,37. Gef. N 4,34.

e) *2,2'-Dihydroxy-3,3'-diisopropyl-6,6'-dimethyldibenzylamin (XV)*: 6,15 g Thymol und 5,13 g Hexa 2 Stdn. auf 125° erhitzt und wie unter a) aufgearbeitet. Aus Alkohol Nadeln vom Schmp. 100°, Ausb. 68% d. Th.

$C_{22}H_{31}NO_2$. Ber. C 77,38, H 9,37. Gef. C 77,62, H 9,12.

f) *2-Hydroxy-3-isopropyl-6-methylbenzyl-p-toluidid*: 1 g XV und 2 g p-Toluidin 2 Stdn. auf 160° erhitzt. Aus Benzin Nadeln vom Schmp. 106°.

$C_{18}H_{23}NO$. Ber. N 5,20. Gef. N 5,35.

g) *2,2'-Dihydroxy-5,5'-dimethyldibenzylamin (IX)*: 20 g p-Kresol und 2,6 g Hexa 3—4 Stdn. lang auf 105° erhitzt. Aus Xylol Lanzetten, Schmp. 171°.

$C_{16}H_{19}NO_2$. Ber. N 5,45. Gef. N 5,65.

h) *2-Hydroxy-5-methylbenzyl-p-toluidid*: 1 g IX wie unter f) behandelt. Aus Cyclohexan Nadeln vom Schmp. 106°.

$C_{15}H_{17}NO$. Ber. N 6,16. Gef. N 6,25.

i) *2,2'-Dihydroxy-4,6,4',6'-tetramethyldibenzylamin (XVII)*: 4 g 2-Hydroxy-4,6-dimethylbenzaldehyd XVIII wurden in 5 ccm Alkohol gelöst und mit einer konz. wässrigen Lösung von 2 g Hydrazinhydrat 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Das 2,2'-Dihydroxy-4,6,4',6'-tetramethylbenzaldazin wurde aus wässrigem Alkohol in gelben Kristallen vom Schmp. 232° erhalten.

$C_{18}H_{20}N_2O_2$. Ber. N 9,46. Gef. N 9,53.

Die Reduktion zum Dibenzylamin XVII wurde nach *Curtius* und *Franzen*⁵ durchgeführt.

3 g Aldazin mit 20 g Zinkstaub in Anteilen in 200 ccm siedenden Alkohol eingetragen und portionsweise mit 30 ccm Eisessig und 60 ccm Alkohol versetzt. Nadeln aus Alkohol, Schmp. 181°.

$C_{18}H_{23}NO_2$. Ber. C 75,74, H 8,13, N 4,91.

Gef. C 75,40, H 8,23, N 5,11.

⁵ *Th. Curtius* und *H. Franzen*, Ber. dtsh. chem. Ges. **34**, 553 (1901).

3 g 3,5-Xylenol mit 1,2 g Hexa 45 Min. bei 110° gehärtet. Nach Versetzen der Schmelze mit heißem Alkohol und 24stdg. Stehen wird abgenutzt und aus Äthanol umkristallisiert. Schmp. 181°.

$C_{18}H_{23}NO_2$. Ber. N 4,91. Gef. N 4,82.

j) 2,2'-Dihydroxy-3,6,3',6'-tetramethyldibenzylamin (XIII): 5 g 2,5-Xylenol mit 11 g Hexa 2 Stdn. bei 130° härten: aus Alkohol Nadeln vom Schmp. 150°, Ausb. 90% d. Th.

$C_{18}H_{23}NO_2$. Ber. N 4,91. Gef. N 4,92.

k) 2,2'-Dihydroxydibenzylamin (XIX): Duff und Furness⁴ erhalten bei Umsetzung von Phenol mit Hexa ein 2,2'-Dihydroxydibenzylamin XIX mit einem Schmp. von 190°—200. Es handelt sich jedoch hier um das Borat des Dihydroxydibenzylamins XIX. Das Verfahren von Duff und Furness⁴ wurde wie folgt modifiziert: 10 g Phenol und 4 g Borsäure werden in 40 ccm siedendem Äthylglycol gelöst, vorsichtig mit 5 g Hexa versetzt und 2 Stdn. zum Sieden erhitzt. Hierauf wird in 150 ccm Wasser gegossen, der Rückstand getrocknet und mit Dioxan angerieben. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Dioxan Schmp. 206—210°. 1 g des borsäuren Salzes wird mit 7 ccm Alkohol und 3 ccm HCl 1,19 1 Std. zum Sieden erhitzt, das ausfallende Hydrochlorid von XIX aus Eisessig-Äther 1:1 umkristallisiert und hierauf in wenig Alkohol mit Ammoniak die Base XIX in Freiheit gesetzt. Aus wenig Methanol Nadeln vom Schmp. 161°.

$C_{14}H_{15}NO_2$. Ber. C 73,34, H 6,59. Gef. C 73,20, H 6,73.

2. Azomethine XXVI, XXVII

a) Dehydro-2,2'-dihydroxy-3,5,3',5'-tetramethyldibenzylamin (XXVI): 4,7 g 2-Hydroxy-3,5-dimethylbenzaldehyd und 6 g 2-Hydroxy-3,5-dimethylbenzylamin-hydrochlorid wurden mit 2,5 g $NaHCO_3$ in 60 ccm Alkohol 1 Std. zum Sieden erhitzt. Aus Methanol gelbe Nadeln vom Schmp. 149°.

$C_{18}H_{21}NO_2$. Ber. N 4,95. Gef. N 4,96.

b) Spaltung von XXVI mit p-Toluidin: 2 g Azomethin XXVI und 4 g p-Toluidin 4 Stdn. auf 160° erhitzen und mit Wasserdampf destillieren. Der Rückstand wurde mit Wundbezin angerieben, wobei das 2-Hydroxy-3,5-dimethylbenzyl-p-toluidid XXIX vom Schmp. 92° anfällt. Aus dem Filtrat konnte das N-2-Hydroxy-3,5-dimethylbenzal-p-toluidin XXVIII isoliert werden; dieses bildet gelbe verwachsene Nadeln, aus wenig Methanol Schmp. 45°.

$C_{16}H_{17}NO$. Ber. N 5,87. Gef. N 5,97.

2 g 2-Hydroxy-3,5-dimethylbenzaldehyd und 3,7 g p-Toluidin wurden 1 Std. auf 180° erhitzt. Aus Methanol wurde XXVIII erhalten. Schmp. 45°.

$C_{16}H_{17}NO$. Ber. N 5,87. Gef. N 5,83.

c) 2-Hydroxy-4,6-dimethylbenzylaminhydrochlorid: Als Ausgangsmaterial wurde N-2-Hydroxy-4,6-dimethyl-5-chlor-benzyl-acetamid dargestellt: 78 g p-Chlor-3,5-xylenol wurden mit Methylolacetamid (45 g Acetamid, 22,5 g Paraform) in 300 ccm mit HCl gesätt. Alkohol 3 Tage stehen gelassen. Nadeln aus verd. Alkohol, Schmp. 175°.

$C_{11}H_{14}ClNO_2$. Ber. N 6,15. Gef. N 6,09.

N-2-Hydroxy-4,6-dimethylbenzyl-acetamid: 4 g Halogenverbindung in 50 ccm Alkohol mit 6 g Raney-Nickel hydrieren. Nadeln aus Benzol, Schmp. 135°.

$C_{11}H_{15}NO_2$. Ber. N 7,25. Gef. N 7,33.

10 g *N*-2-Hydroxy-4,6-dimethylbenzyl-acetamid wurden mit 100 ccm Alkohol und 200 ccm HCl (1,19) 6—8 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Das 2-Hydroxy-4,6-dimethylbenzylamin-hydrochlorid kristallisierte aus Eisessig in Spießen. Schmp. ab 160° (unt. Zers.).

$C_9H_{14}ClNO$. Ber. N 7,46. Gef. N 7,25.

d) *Dehydro*-2,2'-dihydroxy-4,6,4',6'-tetramethyldibenzylamin (XXVII): 3 g 2-Hydroxy-4,6-dimethylbenzylamin-hydrochlorid und 2,5 g 2-Hydroxy-4,6-dimethylbenzaldehyd wurden mit 2 g Bicarbonat in 50 ccm Alkohol 1 Std. zum Sieden erhitzt. Aus Benzol gelbe Nadeln vom Schmp. 203°.

$C_{18}H_{21}NO_2$. Ber. N 4,95. Gef. N 4,82.

Mit Platin läßt sich das Azomethin XXVII zum Dibenzylamin XVII hydrieren. Schmp. 181°.

$C_{18}H_{23}NO_2$. Ber. N 4,91. Gef. N 5,03.

3. Spaltung der Dihydroxydibenzylamine mit *m*-nitrobenzolsulfosaurem Natrium

a) 2 g Dibenzylamin I, 6,2 g *m*-nitrobenzolsulfosaures Na und 3 g NaOH in 10 ccm Wasser 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzen, mit Schwefelsäure ansäuern und mit Wasserdampf destillieren. 1,10 g II, Schmp. 26°. Daneben konnten 0,4 g (= 17% d. Th.) 3,5-Dimethylsalicylsäure vom Schmp. 179° isoliert werden.

$C_9H_{10}O_3$. Ber. C 65,07. H 6,07. Gef. C 65,21, H 6,40.

Der 2-Hydroxy-3,5-dimethylbenzaldehyd II wurde durch Überführung in das Oxim charakterisiert. Nadeln aus Petroläther, Schmp. 139°.

$C_9H_{11}NO_2$. Ber. N 8,48. Gef. N 8,59.

b) 2 g Dibenzylamin I, 6 g *m*-nitrobenzolsulfosaures Na in 30 ccm Eisessig 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzen, mit Wasser verdünnen, mit Wasserdampf destillieren: 1,6 g Aldehyd II (76% d. Th.).

c) 2 g Dibenzylamin III wie unter a) umsetzen. 1,2 g 2-Hydroxy-3,5-dichlorbenzaldehyd IV (55% d. Th.), Schmp. 95°.

Oxim: Schmp. 196°.

$C_7H_5Cl_2NO_2$. Ber. N 6,80. Gef. N 6,77.

Aus dem Filtrat nach dem Aldehyd IV wurde noch wenig 3,5-Dichlor-salicylsäure vom Schmp. 224° isoliert.

d) Die Oxydation des Dibenzylamins V in alkalischem Medium ergab 36% Aldehyd VI vom Schmp. 87°; daneben entstand 2-Hydroxy-3,6-dimethyl-5-brom-salicylsäure vom Schmp. 239°.

$C_9H_9BrO_3$. Ber. C 45,02, H 3,71. Gef. C 45,21, H 3,57.

Durch Oxydation in essigsaurer Lösung wie sub b) konnte der Aldehyd VI in 75proz. Ausb. erhalten werden. Schmp. 87°.

$C_9H_9BrO_2$. Ber. C 47,15, H 3,96. Gef. C 46,99, H 4,08.

Oxim: Schmp. 181°.

$C_9H_{10}BrNO_2$. Ber. N 5,73. Gef. N 5,70.

e) Bei der Oxydation von VII im alkal. Medium konnten 27% Aldehyd VIII isoliert werden. In Essigsäure nach b) entstand der 2-Hydroxy-3-isopropyl-5-chlor-6-methylbenzaldehyd VIII in 71proz. Ausb., Schmp. 59°.

Oxim: Schmp. 164°.

$C_{11}H_{14}ClNO_2$. Ber. N 6,15. Gef. N 5,95.

f) Bei der Oxydation des Tris-(4-hydroxy-3,5-dimethylbenzyl)-amins XXIV im alkal. Medium bildeten sich 25% 4-Hydroxy-3,5-dimethylbenzaldehyd XXV vom Schmp. 115°.

Oxim: Schmp. 190°.

$C_9H_{11}NO_2$. Ber. N 8,48. Gef. N 8,47.

Daneben konnte 4,4'-Dihydroxy-3,5,3',5'-tetramethylbenzophenon vom Schmp. 215° isoliert werden.

g) Die Oxydation des Dibenzylamins IX ergab nach a) 33% 2-Hydroxy-5-methylbenzaldehyd X vom Schmp. 56° neben sehr wenig 5-Methyl-salicylsäure. Nach b) wurde kein Aldehyd erhalten.

h) Aus dem Tris-(2-hydroxy-5-*tert.*-butylbenzyl)-amin XXIII wurden nach a) 29% 2-Hydroxy-5-*tert.*-butylbenzaldehyd XII erhalten.

Oxim: Schmp. 113°.

$C_{11}H_{15}NO_2$. Ber. N 7,25. Gef. N 7,12.

Daneben entstand wenig 5-*tert.*-Butylsalicylsäure vom Schmp. 151°.

$C_{11}H_{14}O_3$. Ber. C 68,02, H 7,27. Gef. C 68,18, H 7,12.

Die Oxydation nach b) brachte keinen Erfolg.

i) Bei der Oxydation von 2 g Dibenzylamin XIII wurde der Aldehyd XIV nach a) in 10proz. Ausb. erhalten. In Eisessig nach b) entstand kein Aldehyd XIV.

j) Das Dibenzylamin XVII gibt nach a) Spuren Aldehyd XVIII. In Eisessig nach b) entsteht kein Aldehyd XVIII.

k) 7 g Dreikern XXI, 10 g NaOH, 20 g m-nitrobenzolsulfonsaures Na in 50 ccm Wasser nach a) umgesetzt. Bei der Wasserdampfdestillation konnte in der ersten Fraktion der Aldehyd XII und in der zweiten Fraktion der Dialdehyd XXII (Schmp. 106°) erhalten werden. *Oxim* von XII: Schmp. 113°.

l) Oxydation der *Azomethine* XXVI und XXVII

Hier entstanden nach a) die Aldehyde II und XVIII in 60proz. Ausb.

4. Synthese der 3,5-disubstituierten Salicylaldehyde

a) 2-Hydroxy-3,5-dimethylbenzaldehyd II: 5 g 2,4-Xylenol mit 16,5 g Hexamethylentetramin gut verrieben und 3 Stdn. auf 140° erhitzt. Nach Durchreiben mit Wasser wurde in 60 ccm Eisessig mit 15 g m-nitrobenzol-

sulfosaurem Na 2 Stdn. zum Sieden erhitzt und der Aldehyd II nach Verdünnen mit Wasser mit Wasserdampf übergetrieben. 4,1 g (= 65% d. Th.).

Die Oxydation in alkal. Medium gibt 3,5 g Aldehyd II (= 56% d. Th.).

b) *2-Hydroxy-3,5-dichlorbenzaldehyd IV*: 5 g 2,4-Dichlorphenol mit 10 g Hexamethylentetramin wie sub a) behandelt. Nach dem Auswaschen mit Wasser mit 8 g NaOH und 15 g m-nitro-benzolsulfosaurem Na in 40 ccm Wasser 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, angesäuert und mit Wasserdampf destilliert. 3,1 g Aldehyd IV (= 55% d. Th.).

c) *2-Hydroxy-3-isopropyl-5-chlor-6-methylbenzaldehyd VIII*: 5 g p-Chlorthymol und 12 g Hexamethylentetramin 3 Stdn. auf 150°; das mit Wasser gereinigte Rohprodukt in 60 ccm Eisessig mit 15 g m-nitrobenzolsulfosaurem Na 2 Stdn. zum Sieden erhitzen. 4,5 g Aldehyd VIII (= 78% d. Th.).

d) *2-Hydroxy-3,6-dimethyl-5-brom-benzaldehyd VI*: 5 g p-Brom-2,5-dimethylphenol und 11 g Hexamethylentetramin wie sub a) umsetzen; 4,2 g Aldehyd VI (= 75% d. Th.).