

Zur Herstellung von Carbonylbrücken enthaltenden, phenolischen Mehrkernverbindungen

Von HERMANN KÄMMERER, GERHARD BÜSING und HANS-GÜNTER HAUB

(Eingegangen am 2. April 1963)

ZUSAMMENFASSUNG:

Die bekannte Zweikernverbindung, 6,6'-Dihydroxy-3,3'-dimethyl-benzophenon (I), wurde nach einer geeigneteren Methode hergestellt. Die Darstellung der Dreikernverbindung, 4-Hydroxy-1-methyl-3,5-bis(6-hydroxy-3-methyl-benzoyl-(1))-benzol (IV), gelang mittels einer FRIEDEL-CRAFTS-Synthese. Die Strukturen von I und IV wurden durch Reduktion der Carbonylgruppen und Identifizierung der bekannten, Methylengruppen enthaltenden Zwei- bzw. Dreikernverbindung bewiesen. Einige Vierkernverbindungen mit drei Carbonylgruppen je Molekel konnten durch die FRIEDESche Verschiebung entsprechender Ester von I erhalten werden.

SUMMARY:

The known two nuclei compound 6,6'-dihydroxy-3,3'-dimethyl-benzophenone (I) was prepared by a more suitable method. The synthesis of 4-hydroxy-1-methyl-3,5-bis(6-hydroxy-3-methyl-benzoyl-(1))-benzene (IV) succeeded by a FRIEDEL and CRAFTS reaction. The structures of I and IV were established by the reduction of the carbonyl groups. The products of the reduction were identical with the known two and three nuclei compounds containing methylene bridges. Several four nuclei compounds with three carbonyl groups per molecule were synthesized by FRIES reaction of the corresponding esters of I.

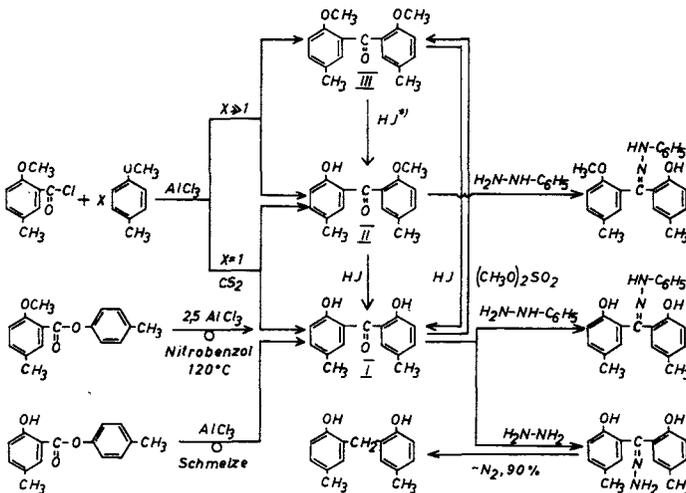
1. Einleitung

Farblose, lichtdurchlässige Kunststoffe können durch den ultravioletten Anteil der Strahlung vergilben oder verspröden. Derartige Schäden werden durch Zumischen sehr kleiner Mengen an Verbindungen wie hydroxylierte Benzophenone beträchtlich vermindert¹⁾. Zahlreiche Untersuchungen befassen sich mit der Wirkung gleich oder ähnlich strukturierter Verbindungen auf schädliche, niedrige Lebewesen oder mit der pharmakologischen Wirkung²⁾. Die bakteriostatische Wirkung der Tetracycline wird ebenfalls mit 2,2'-Dihydroxybenzophenonstrukturen in Zusammenhang gebracht³⁾. Schließlich sollten phenolische Mehrkernverbindungen, deren aromatische Bausteine über Carbonylgruppen verbunden sind, in ihren Eigenschaften mit Mehrkernverbindungen verglichen werden, die anstatt

Carbonylbrücken Methylengruppen besitzen. Wir haben deshalb eine carbonylbrückenhaltige Zwei- und Dreikernverbindung hergestellt und ihre Struktur durch Überführung der Verbindungen in die schon bekannten, methylenbrückenhaltigen Mehrkernverbindungen bewiesen. Ferner zeigte sich, daß die FRIESSche Verschiebung dazu geeignet ist, molekular- und struktureinheitliche Vierkernverbindungen mit drei Carbonylbrücken herzustellen.

2. Herstellung carbonylbrückenhaltiger Zwei- und Dreikernverbindungen und ihre Umwandlung in die Methylengruppen enthaltenden Mehrkernverbindungen

Das 6,6'-Dihydroxy-3,3'-dimethyl-benzophenon (I) wurde neben anderen Produkten in der bei 200 °C mit Ätzkali durchgeführten Schmelze von *p*-Kresol-phthalein gefunden⁴⁾. Bei der Suche nach einer vorteilhafteren Herstellung zogen wir die FRIEDEL-CRAFTS-Synthese und die FRIESsche Verschiebung heran (Reaktionsschema 1). Geringe Änderungen der Reaktionsbedingungen bei der FRIEDEL-CRAFTS-Synthese machen sich in der Ausbeute stark bemerkbar. Da das Präparieren mit Verbindungen, die freie Hydroxygruppen besaßen, erfolglos war, wurden methoxylierte



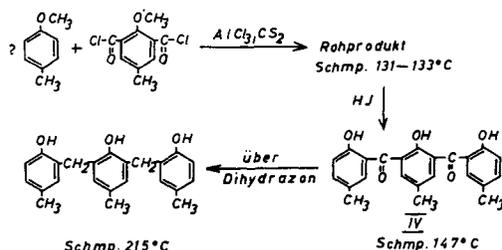
Reaktionsschema 1

Herstellung von 6,6'-Dihydroxy-3,3'-dimethyl-benzophenon, dabei anfallende Nebenprodukte und ihre Identifizierung sowie Strukturbeweis für das Benzophenonderivat (*vgl. S.86)

Reaktionspartner eingesetzt. Die Synthese in Schwefelkohlenstoff war schließlich erfolgreich (70 % Ausb.).

Die Schwierigkeit besteht hauptsächlich darin, daß neben der gewünschten Verbindung I Gemische von teilweise und vollständig methylierten Produkten anfallen, die durch Methylierung bzw. Entmethylierung und Vergleich mit auf anderem Wege hergestellten Verbindungen identifiziert werden konnten (Reaktionsschema 1). Präparativ unbrauchbar war bei unseren Reaktionsbedingungen die FRIESSche Verschiebung. Der Strukturbeweis von I erfolgte über das Hydrazon nach KISHNER-WOLFF⁵⁾, wobei die anfallende Zweikernverbindung mit Methylenbrücke durch Elementaranalyse, Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt mit einer auf anderem Wege hergestellten Probe identifiziert wurde.

Die Dreikernverbindung IV wurde ebenfalls nach FRIEDEL-CRAFTS in Schwefelkohlenstofflösung hergestellt (Reaktionsschema 2). Selbst das wiederholte Reinigen oder Ersetzen von CS₂ durch Nitrobenzol sowie Behandeln bei höherer Temperatur in Gegenwart von AlCl₃ führt stets zu einem Rohprodukt, das immer noch Methyläther- oder auch Estergruppen enthält. Bei Behandeln des Rohproduktes mit konz. Jodwasserstoffsäure und nach Umkristallisieren erhält man mit 25-proz. Ausbeute Verbindung IV, deren Struktur wie bei I durch Reduktion der Carbonylgruppen nach KISHNER-WOLFF bewiesen wurde.



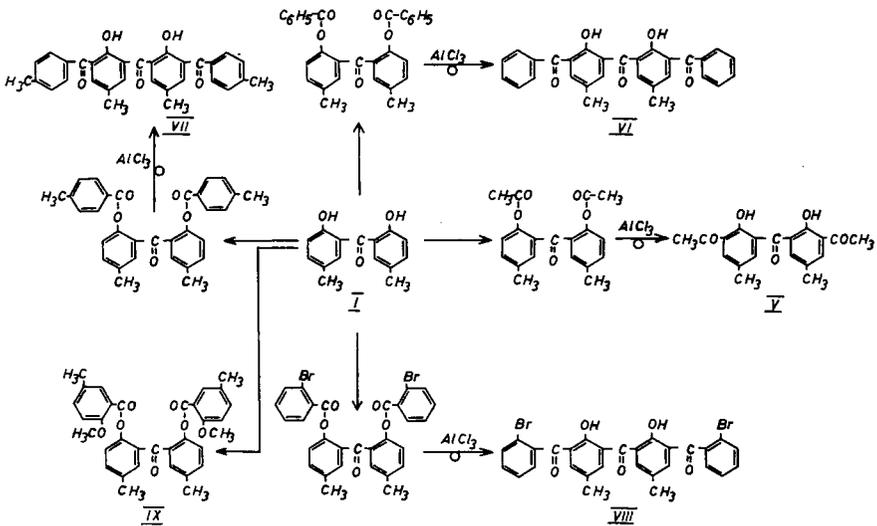
Reaktionsschema 2

Herstellung und Strukturbeweis für eine Dreikernverbindung mit zwei Carbonylgruppen

3. Herstellung von drei Carbonylgruppen enthaltenden Vierkernverbindungen mittels der Friesschen Verschiebung

Es ist bekannt, daß innerhalb einer Molekel gleichzeitig zwei Umlagerungen nach FRIES³⁾ ablaufen können. Die Umlagerung des Diacetats von I in einer AlCl₃-Schmelze zu einer Zweikernverbindung V, in der zwei

hydroxylierte Acetophenonbausteine über eine CO-Brücke verbunden sind, gelang mit 80-proz. Ausbeute (Reaktionsschema 3). Das ermutigte uns, auf gleiche Weise die Vierkernverbindungen VI, VII und VIII herzustellen, die mit 60-, 80- und 50-proz. Ausbeute erhalten wurden. Die letzte Synthese zeigt, daß ein orthoständiger Substituent vermutlich die Ausbeute vermindert. Eine Umlagerung des Esters IX zur entsprechenden Vierkernverbindung gelang allerdings nicht.



Reaktionsschema 3

Herstellung von Estern der Verbindung I und die FRIESSchen Umlagerungen zu Vierkernverbindungen

4. Beschreibung der Versuche

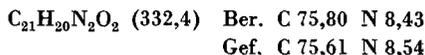
I. Carbonylgruppenhaltige Zwei- und Dreikernverbindungen

a) 6,6'-Dihydroxy-3,3'-dimethyl-benzophenon (I)

Zu 80 g (0,6 Mole) AlCl₃ in 75 ml CS₂ wird unter Rühren und Eiskühlung eine Lösung von 46,5 g (0,28 Mole) 6-Methoxy-3-methyl-benzol-carbonsäurechlorid-(1) und 30,5 g (0,25 Mole) 4-Methoxy-1-methyl-benzol in 75 ml CS₂ während 2 Stdn. zugetropft. Nach kurzer Zeit bilden sich zwei Schichten, die nur schwierig während 3 Stdn. weitergerührt, über Nacht stehen gelassen und anschließend noch 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht werden. Das Reaktionsprodukt wird mit Eis-Salzsäure-Gemisch zersetzt, in Äther aufgenommen und mit 1 n NaOH ausgeschüttelt. Nach Filtrieren des gelben Auszugs und Ansäuern

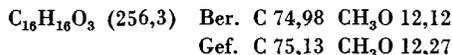
mit Salzsäure fallen 45 g (74%) fast reine Verbindung aus. Das aus Alkohol umkristallisierte Produkt schmilzt bei 106–107°C (Lit. 4): 104–105°C).

Das auf übliche Weise hergestellte Phenylhydrazon hat einen Schmp. von 186°C.



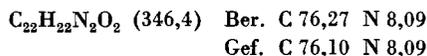
b) 6-Hydroxy-6'-methoxy-3,3'-dimethyl-benzophenon (II)

Bei einem Ansatz zur Herstellung von I wurde außerdem neben anderen Produkten 6-Hydroxy-6'-methoxy-3,3'-dimethyl-benzophenon (II) erhalten. Ansatz: Zu 13,3 g (0,1 Mol) AlCl_3 in 15 ml CS_2 wird unter Rühren und Eiskühlung eine Lösung von 9,3 g (0,06 Mole) 6-Methoxy-3-methyl-benzol-carbonsäurechlorid-(1) und 6,1 g (0,05 Mole) 4-Methoxy-1-methyl-benzol in 15 ml CS_2 wie bei a) zugegeben und behandelt. Die ätherische Schicht wird mit 5 n HCl, Sodalösung und Wasser gewaschen. Nach dem Abdampfen des Äthers hinterbleibt ein hellrotes Öl, aus dem durch fraktioniertes Kristallisieren mit Alkohol und Petroläther neben 6 g (50%) I und anderen Produkten 1,2 g (10%) II erhalten wurden. Hellgelbe Kristalle vom Schmp. 68–69°C.



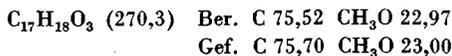
Mol.-Gew. Gef.: 273 (Rast, Cyclopentadekanon).

Die Verbindung II gibt ein Phenylhydrazon vom Schmp. 166°C.



c) Weiterer Versuch zur Herstellung von I mit überschüssigem 4-Methoxy-1-methyl-benzol als Lösungsmittel

Zu 30,5 g (0,25 Mole) auf 0°C abgekühltem 4-Methoxy-1-methyl-benzol werden langsam 13,3 g AlCl_3 gegeben und unter weiterem Kühlen 9,3 g (0,06 Mole) 6-Methoxy-3-methyl-benzol-carbonsäurechlorid-(1) zugetropft, 2 Stdn. gerührt, über Nacht stehen gelassen und dann noch 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die rote Flüssigkeit wird mit Eis-Salzsäure-Gemisch zersetzt, die organische Schicht abgetrennt und der Wasserdampfdestillation unterworfen. Der gelbe Rückstand wird mit 5-proz. KOH behandelt und filtriert. Nach dem Ansäuern des Filtrats fallen 3 g (23%) II aus. Der nach der Kalilaugebehandlung erhaltene Rückstand gibt nach dem Umkristallisieren aus Petroläther lange, weiße Nadeln vom Schmp. 84°C. Kocht man 2 g des Rückstandes 7 Stdn. mit 15 ml konz. Jodwasserstoffsäure und 20 ml Eisessig, so erhält man 1,5 g I. Bei Verwenden verfärbter Jodwasserstoffsäure*) erhält man daneben den Monoäther II. Die bei 84°C schmelzende Substanz, die mit 6-Methoxy-3-methyl-benzol-carbonsäure(1)-(4-methylphenyl)-ester nicht identisch ist (Mischschmp.), ist demnach 6,6'-Dimethoxy-3,3'-dimethyl-benzophenon (III). In Übereinstimmung hiermit gibt die Methylierung von I mit Dimethylsulfat III.



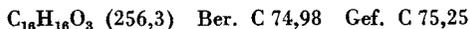
Mol.-Gew. Gef.: 267 (Rast, Cyclopentadekanon).

*) Mit nicht verfärbter, reiner Säure erfolgte vollständige Entmethylierung.

d) Versuche zur Herstellung von I mittels der FRIESSchen Verschiebung

d1) 6-Methoxy-3-methyl-benzol-carbonsäure(1)-(4-methylphenyl)-ester

Im Reagenzglas wird wenig 4-Hydroxy-1-methyl-benzol in 4 n NaOH gelöst, etwa gleich viel 6-Methoxy-3-methyl-benzol-carbonsäurechlorid(1) zugegeben und kurz aufgekocht. Die ausfallenden, weißen Kristalle schmelzen nach dem Umkristallisieren aus Petroläther bei 66°C.



6-Hydroxy-3-methyl-benzol-carbonsäure(1)-(4-methylphenyl)-ester ist seit langem bekannt⁶⁾; Schmp. 74–75°C (Lit. ⁶⁾: 74,5°C).

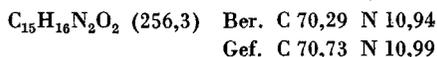
d2) 2 g des ersten zuvor beschriebenen Esters wurden mit 4 g AlCl_3 in 20 ml Nitrobenzol während 20 Min. unter Rühren auf 130°C erhitzt. Nach Aufarbeiten wurden 180 mg (9%) I erhalten.

2 g des zweiten zuvor beschriebenen Esters wurden mit 4 g AlCl_3 unter Rühren während 20 Min. auf 160°C erhitzt. Das Aufarbeiten führte zu einem gelben Öl, aus dem sich nach längerem Stehen nur einige Kristalle von I abschieden.

e) Strukturbeweis für 6,6'-Dihydroxy-3,3'-dimethylbenzophenon (I)

e1) Hydrazon von I

2,4 g I, 3 ml 85-proz. Hydrazinhydrat und 10 ml Diäthylenglykol werden während 3 Stdn. auf 170°C erhitzt. Nach Einrühren der abgekühlten Reaktionsmischung in verd. Salzsäure fällt ein weißes Produkt aus, das nach Umkristallisieren aus Methanol feine, weiße Kristalle mit dem Schmp. 146°C ergibt (70%).



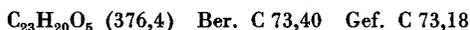
e2) Reaktion nach KISHNER-WOLFF

1 g Hydrazon von I wird mit 4 g Ätzkali und 20 ml Diäthylenglykol langsam auf 200°C erhitzt und während 2 Stdn. bei dieser Temperatur gehalten. Der nach Einrühren der abgekühlten Reaktionsmischung in verd. Salzsäure erhaltene Niederschlag gibt nach Umkristallisieren aus Toluol 0,6 g (67%) kleine, weiße, bei 125°C schmelzende Kristalle. Der Mischschmp. einer Probe mit 6,6'-Dihydroxy-3,3'-dimethyl-diphenylmethan zeigte keine Depression.

f) Dreikernverbindung IV

4,2 g (0,02 Mole) 2-Methoxy-5-methyl-benzol-1,3-dicarbonsäure und 15 ml Thionylchlorid wurden bis zur vollständigen Lösung unter Rückfluß gekocht, das überschüssige Thionylchlorid dann i. Vak. (Trockenturm) verjagt und der Rückstand zusammen mit 4,88 g (0,04 Mole) 4-Methoxy-1-methyl-benzol in 15 ml CS_2 gelöst. Nach langsamem Zutropfen dieser Lösung zu 11 g AlCl_3 und 15 ml CS_2 unter Eiskühlung, weiterem Rühren während 3 Stdn. bei Zimmertemperatur ließ man über Nacht stehen und kochte dann kräftig unter Rückfluß während 4 Stdn. Das Reaktionsgemisch wurde in Eis/Salzsäure eingerührt, dann mit Äther aufgenommen, anschließend mit 5 n HCl, Wasser, Natriumbi- und Natriumcarbonatlösung gewaschen sowie mit 1 n NaOH ausgezogen. Das beim An-

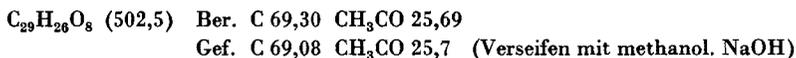
säuern des Auszugs ansfallende Produkt war beim Umkristallisieren aus Petroläther zunächst ein gelbes Öl, das beim Anreiben mit Methanol 3 g (40%) gelbe Kristalle mit einem Schmp. von 131–133°C gab. Da der C-Gehalt um etwa 1% zu niedrig und eine wiederholte Reinigung erfolglos war, wurde das Produkt mit 30 ml konz. Jodwasserstoffsäure und 30 ml Eisessig während 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Das in Wasser eingerührte Reaktionsgemisch wurde bis zur Entfärbung nach und nach vorsichtig mit Natriumsulfit versetzt. Der in Äther aufgenommene Niederschlag gab nach wiederholter Reinigung, Ausfällen und Umkristallisieren aus Petroläther feine, gelbe Nadeln mit dem Schmp. 147°C.



Aus Methanol erhielt man fast weiße, bei 149°C (125°C: Aufblähen und Sintern) schmelzende Nadeln, die einen C-Wert von 70,84% besitzen, was der Formel $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{O}_5 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ mit C 70,60 entspricht.

Ersetzte man das Lösungsmittel CS_2 durch die gleiche Menge Nitrobenzol und erhitze gegen Ende der Reaktion auf 120°C während 2 Stdn., so erhielt man bei weiterer, wie vorgehend vorgenommener Behandlung 2,8 g (37%) gelbe Kristalle vom Schmp. 147°C.

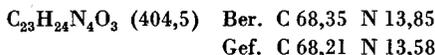
0,5 g IV wurden mit 10 ml Acetanhydrid und 2 Tropfen konz. Schwefelsäure während 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Der nach Einrühren in Wasser ausgefallene Niederschlag gab nach Umkristallisieren aus Petroläther und Methanol 0,5 g (75%) weiße Kristalle mit dem Schmp. 144–145°C.



g) Strukturbeweis für IV

g1) Hydrazon von IV

0,8 g (2,1 mMole) IV, 3 ml Hydrazinhydrat und 5 ml Diäthylenglykol wurden während 3 Stdn. auf 200°C erhitzt und nach dem Abkühlen in verd. Salzsäure eingetropft. Das Rohprodukt gab nach Umkristallisieren aus Methanol/Wasser 0,45 g (52%) bei 174°C schmelzende, farblose Blättchen.



g2) Reaktion nach KISHNER-WOLFF

0,45 g Hydrazon von IV (1,1 mMole), 1,5 g Ätzkali und 10 ml Diäthylenglykol wurden während 3 Stdn. auf 200°C erhitzt und nach dem Abkühlen in verd. Salzsäure eingetropft. Das Rohprodukt gab nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Toluol 0,3 g (83%) bei 212–213°C schmelzende, weiße Kristalle, die mit einer auf anderem Wege erhaltenen Probe von 4-Hydroxy-1-methyl-3,5-di(6-hydroxy-3-methylbenzyl)-benzol keine Depression des Mischschmp. zeigten.

II. Carbonylgruppen enthaltende Vierkernverbindungen

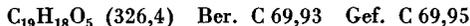
a) Zweifache, gleichzeitige FRIESSche Verschiebung innerhalb einer Molekel

a1) Diacetat von I (6,6'-Diacetoxy-3,3'-dimethyl-benzophenon)

6,6 g (0,027 Mole) I, 30 ml Acetanhydrid sowie 3 Tropfen konz. Schwefelsäure wurden 1 Stde. unter Rückfluß gekocht und das erkaltete Reaktionsgemisch in 300 ml Wasser ein-

Carbonylbrücken enthaltende, phenolische Mehrkernverbindungen

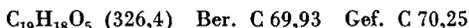
gerührt. Das dabei erhaltene Öl kristallisierte nach längerem Stehen. Das Umkristallisieren aus Alkohol gab 8 g (90%) weiße Kristalle mit dem Schmp. 117–118°C.



Mol.-Gew. Gef.: 329 (Rast, Tribromphenol).

a2) 6,6'-Dihydroxy-3,3'-dimethyl-5,5'-diacetyl-benzophenon (V)

Nach dem Erhitzen von 4 g AlCl_3 auf 120°C und unter Rühren gab man 2 g (0,006 Mole) Diacetat von I zu und erhitzte während 20 Min. auf 170°C. Das abgekühlte, gepulverte Produkt wurde mit Eis/Salzsäure zersetzt, der entstandene Niederschlag filtriert und mit heißem Wasser gewaschen. Umkristallisieren aus Aceton gab 1,6 g (80%) kleine, gelbe Nadeln mit dem Schmp. 207–208°C. Aus der Mutterlauge ließen sich 200 mg I gewinnen.

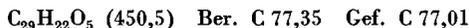


Mol.-Gew. Gef.: 317 (Rast, Tribromphenol).

b) Vierkernverbindung VI

b1) Dibenzat von I

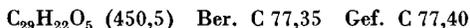
4,85 g (0,02 Mole) I wurden in 50 ml 2 n NaOH gelöst und mit 8,5 ml (0,07 Mole) Benzoylchlorid 15 Min. geschüttelt. Der ausgefallene, mit Wasser gewaschene Ester gab nach Umkristallisieren aus Alkohol 6,7 g (74%) kleine, weiße Nadeln mit dem Schmp. 150°C.



Mol.-Gew. Gef.: 455 (Rast, Tribromphenol).

b2) 6,6'-Dihydroxy-3,3'-dimethyl-5,5'-dibenzoyl-benzophenon (VI)

2 g (4,5 mMole) Dibenzat von I und 2 g AlCl_3 wurden 30 Min. unter Rühren auf 160°C erhitzt. Das zerkleinerte, rote Produkt brachte nach Zersetzen mit Eis/Salzsäure einen Niederschlag, der nach Umkristallisieren aus Toluol 1,2 g (60%) hellgelbes Pulver mit dem Schmp. 204°C gab.

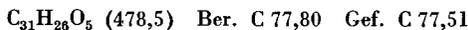


Mol.-Gew. Gef.: 458 (Rast, Tribromphenol).

c) Vierkernverbindung VII

c1) Di-(4-methyl-benzoyl)-ester von I

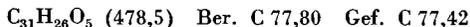
2,4 g (0,01 Mol) I wurden in 25 ml 2 n NaOH gelöst und mit 7 g (0,05 Mole) 4-Methylbenzol-carbonsäurechlorid-(1) 15 Min. geschüttelt. Die entsprechend b1) erhaltenen weißen Nadeln (3,3 g; 70%) schmelzen bei 127–128°C.



Mol.-Gew. Gef.: 486 (Rast, Tribromphenol).

c2) 6,6'-Dihydroxy-3,3'-dimethyl-5,5'-di(4-methyl-benzoyl)-benzophenon (VII)

Behandelte man entsprechend b2) 2 g voranstehend beschriebenen Ester und 5 g AlCl_3 , so erhielt man 1,63 g (81%) gelbes Pulver mit dem Schmp. 184–185°C.



Mol.-Gew. Gef.: 471 (Rast, Tribromphenol).

d) Vierkernverbindung VIII

d1) Di-(2-brom-benzoyl)-ester von I

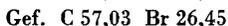
4,85 g (0,02 Mole) I, 9 g 2-Brom-benzol-carbonsäurechlorid-(1) und 30 ml Pyridin wurden 3 Stdn. auf 130°C erhitzt. Das erkaltete Reaktionsgemisch wurde in verd. Salzsäure eingerührt, über Nacht stehen gelassen, der Niederschlag abgesaugt und mit heißem Wasser gewaschen. Das Umkristallisieren aus Toluol gab 10,9 g (88%) weiße Nadeln mit dem Schmp. 138–139°C.



Mol.-Gew. Gef.: 616 (Rast, Tribromphenol).

d2) 6,6'-Dihydroxy-3,3'-dimethyl-5,5'-di(2-brom-benzoyl)-benzophenon VIII

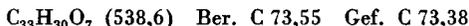
1,6 g (2,5 mMole) Di-(2-brom-benzoyl)-ester von I und 3 g AlCl_3 wurden entsprechend b2) behandelt, was 0,8 g (50%) gelbes Pulver mit dem Schmp. 170°C gab.



Mol.-Gew. Gef.: 595 (Rast, Tribromphenol).

e) 6,6'-Di(6-methoxy-3-methyl-benzol-carboxy(1))-3,3'-dimethyl-benzophenon

Dieser-Ester wurde wie bei d1) aus 4,85 g (0,02 Mole) I, 50 ml Pyridin und 8 g (0,048 Mole) 6-Methoxy-3-methylbenzol-carbonsäurechlorid-(1) erhalten: 9,2 g (85%) weiße Kristalle mit dem Schmp. 144–145°C.



Mol.-Gew. Gef.: 553 (Rast, Tribromphenol).

Aus dem Reaktionsgemisch der FRIESSchen Umlagerung des Esters konnte nicht die entsprechende Vierkernverbindung isoliert werden.

- 1) H. GYSLING und H. J. HELLER, *Kunststoffe* **51** (1961) 13.
- 2) Z. B. wird Schimmelwachstum inhibiert: F. FUJIKAWA, K. NAKAJIMA, T. OMOTO und H. SATA, *J. Pharm. Soc. Japan* **69** (1949) 106; *C.A.* **43** (1949) 8065; Beispiel einer Untersuchung der pharmakol. Wirkung: O. E. SCHULTZ und J. SCHNECKENBURGER, *Arch. Pharmaz.* **291/63** (1958) 356.
- 3) A. MOSHFEH, S. FALLAB und H. ERLLENMEYER, *Helv. chim. Acta* **40** (1957) 1157.
- 4) A. BAEYER und V. DREWSEN, *Liebigs Ann. Chem.* **212** (1882) 344; *p*-Kresol-phthalein: Beilstein-System-Nr. 2751.
- 5) D. TODD, *Org. Reactions* **4** (1948) 378.
- 6) M. v. NENCKI und F. v. HEYDEN, *DRP* 46756; P. FRIEDLÄNDER, *Fortschr. der Teerfarbenfabrikation* **2** (1891) 137.