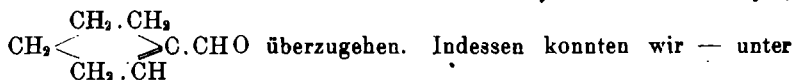


14. J. v. Braun und E. Danziger: Über primäre Dinitro-, Nitronitrit- und Dialdoxim-Verbindungen der Fettreihe.
II. Derivate der Heptan-Reihe und Synthese des Pimelinaldehyds.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 18. Dezember 1912.)

Aliphatische Dijodverbindungen $J.(CH_2)_x.J$ lassen sich, wenn x größer wie drei ist, mit Silbernitrit in ein ohne Zersetzung destillierbares und durch Destillation trennbares Gemisch von Dinitrokörpern $NO_2.(CH_2)_x.NO_2$, Nitro-nitrit-Verbindungen $NO_2.(CH_2)_x.O.NO$ und Dinitrit-Verbindungen $NO.O.(CH_2)_x.O.NO$ überführen; von diesen gestatten die an zweiter Stelle genannten eine Reduktion zu Oxybasen $OH.(CH_2)_x.NH_2$, während die an erster Stelle genannten sich verhältnismäßig einfach zu Dialdoximen $HO.N:CH(CH_2)_{x-2}.CH:N.OH$ reduzieren lassen. Diese vor einiger Zeit in der Tetra-, Penta- und Dekamethylen-Reihe angestellten Versuche¹⁾ haben wir auf Verbindungen der Heptamethylen-Reihe übertragen und konnten ohne besondere Schwierigkeiten sowohl die Umsetzungsprodukte mit Silbernitrit, $[NO_2.(CH_2)_7.NO_2, NO.O.(CH_2)_7.NO_2, NO.O.(CH_2)_7.O.NO]$, als auch die durch Reduktion hervorgehenden Verbindungen $[HO.N:CH.(CH_2)_5.CH:N.OH, OH.(CH_2)_7.NH_2]$ isolieren. Weit schwieriger erwies sich die Isolierung des dem Dioxim zugrunde liegenden Pimelinaldehyds, $HCO.(CH_2)_5.CHO$, wegen seiner Neigung, bei Gegenwart von Säuren teils sich zu polymerisieren, teils durch intramolekularen Wasseraustritt in Tetrahydro-benzaldehyd,



Benutzung der von anderer Seite auf dem Gebiete der Fett-Dialdehyde gesammelten Erfahrungen — beim vorsichtigen Arbeiten das Ziel erreichen und glauben ziemlich sicher, daß die ganze Reihe der niederen und höheren Homologen des Pimelinaldehyds sich auf diesem Wege — mit aliphatischen Dijodiden als Ausgangsmaterial — gut wird fassen lassen.

Experimentelles.

Das als Ausgangspunkt dienende 1.7-Heptamethylen-dijodid, $J.(CH_2)_7.J$ stellten wir mit Hilfe von Dibrom-pentan, $Br.(CH_2)_5.Br$ auf zwei Wegen her: einmal durch Überführung in Heptamethylen-

¹⁾ J. v. Braun und W. Sobecki, B. 44, 2526 [1911].

diamin $\text{NH}_2\text{.}(\text{CH}_2)_7\text{.NH}_2$, Dichlor-heptan $\text{Cl.}(\text{CH}_2)_7\text{.Cl}$, Diphenoxy-heptan $\text{C}_6\text{H}_5\text{O.}(\text{CH}_2)_7\text{.OC}_6\text{H}_5$ und Verseifung dieses letzteren mit Jodwasserstoffsäure (6-stündiges Erhitzen auf 130° mit dem vierfachen Volumen rauchender JH) und zweitens nach Dionneau¹⁾ durch Grignardierung, Umsetzung mit Monochlor-methyläther, $\text{Cl.CH}_2\text{.O.CH}_3$ und Verseifung mit JH; in beiden Fällen beträgt die Ausbeute auf Dibrompentan bezogen 40–45%; der zweite Weg hat den Vorteil, daß er kürzer ist, der erste, daß man nicht von sorgfältig gereinigtem Dibrompentan auszugehen braucht, sondern das mit Benzonitril verunreinigte Rohprodukt der Piperidin-Aufspaltung verwenden kann. — Bei der in größerem Umfang ausgeführten Kondensation von Dichlor-heptan mit Phenolnatrium fanden wir übrigens, daß neben dem Diphenyläther in ganz geringer Menge auch der ungesättigte Äther $\text{C}_6\text{H}_5\text{O.}(\text{CH}_2)_5\text{.CH:CH}_2$ entsteht: er siedet unter 12 mm um 145° , ist flüssig und riecht recht angenehm.

0.1408 g Sbst.: 0.4228 g CO_2 , 0.1220 g H_2O .

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}$. Ber. C 82.04, H 9.54.

Gef. » 81.90, » 9.63.

Die Umsetzung des Dijod-heptans mit Silbernitrit (von dem man 3 Moleküle verwendet) ist eine sehr energische, so daß für recht gute Kühlung gesorgt werden muß; auch empfiehlt es sich, mit etwa dem gleichen Volumen Äther zu verdünnen. Nach 24-stündigem Stehen unter häufigem Umschütteln ist die über den Silbersalzen stehende Flüssigkeit in der Regel halogenfrei, und kann nach gutem Auswaschen des Bodensatzes mit Äther direkt fraktioniert werden. Sie verflüchtigt sich unter 10 mm Druck in den Temperaturgrenzen von 108° bis etwas über 200° , nur einen sehr geringen harzigen Rückstand hinterlassend und wird beim nochmaligen Destillieren in drei Fraktionen zerlegt: 1. $108\text{—}140^\circ$, 2. $140\text{—}160^\circ$, 3. $160\text{—}205^\circ$.

Die Fraktion 1 enthält die Dinitritverbindung $\text{NO.O}(\text{CH}_2)_7\text{.O.NO}$, entwickelt mit Säuren stürmisch salpetrige Säure und wurde nicht näher untersucht; ihre Menge entspricht nur etwa 15% des angewandten Dijodids.

Die Fraktion 2 enthält neben kleinen Mengen der Dinitritverbindung im wesentlichen das Nitro-nitrit-Produkt $\text{NO}_2\text{.}(\text{CH}_2)_7\text{.O.NO}$; denn wenn man sie mit Zinn und Salzsäure reduziert, die saure, nur wenig trübe Flüssigkeit alkalisch macht, und mit Chloroform ausschüttelt, so hinterbleibt nach dem Trocknen mit Kaliumcarbonat und

¹⁾ C. r. 142, 92 [1906].

Abdestillieren des Chloroforms eine zähe, farblose, begierig Wasser und Kohlensäure anziehende Base, die sich als das

7-Oxy-heptylamin, $\text{OH} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{NH}_2$,

erweist. Sie destilliert nach ganz geringem Vorlauf bei 150—152° (10 mm):

0.1503 g Subst.: 0.3519 g CO_2 , 0.1693 g H_2O .

$\text{C}_7\text{H}_{17}\text{NO}$. Ber. C 64.05, H 13.07.

Gef. » 63.85, » 12.57,

erstarrt auch nach längerem Abkühlen nicht, ist mischbar mit Wasser und besitzt den charakteristischen fischähnlichen Geruch der Oxybasen.

Die Benzoyl-Verbindung, die *p*-Nitrobenzoyl-Verbindung, das Pikrat konnten nur in öligor Form erhalten werden. Fest, aber sehr leicht in Wasser löslich ist das Platinsalz, dessen Fällung nur in ganz konzentrierter Lösung gelingt. Es zeigte nach dem Trocknen auf Ton den Schmp. 157°.

0.1310 g Subst.: 0.0378 g Pt.

$\text{C}_{14}\text{H}_{36}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_6\text{Pt}$. Ber. Pt 29.02. Gef. Pt 28.85.

1.7-Dinitro-heptan, $\text{NO}_2 \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{NO}_2$.

Wird Fraktion 3 (160—205°) langsam fraktioniert, so läßt sich nach einem kleinen Vorlauf das meiste, in den engen Grenzen 198—200° (10 mm) siedend, isolieren. Das so gewonnene Dinitroheptan stellt eine schwach gelbe, angenehm riechende Flüssigkeit dar, die nicht zum Erstarren gebracht werden konnte.

0.1712 g Subst.: 0.2791 g CO_2 , 0.1179 g H_2O . — 0.1165 g Subst.: 14.4 ccm N (19°, 754 mm).

$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4$. Ber. C 44.18, H 7.42, N 14.74.

Gef. » 44.46, » 7.65, » 14.35.

Auch in dem unterhalb von 198° siedenden Vorlauf ist noch etwas Dinitroheptan enthalten und kann daraus rein in Form des in Alkohol sehr schwer löslichen Natriumsalzes erhalten werden. Die Gesamtausbeute an Dinitro-Produkt läßt sich so leicht auf 60% der Theorie (bezogen auf Dijodheptan) bringen.

Versetzt man eine alkoholische Dinitroheptan-Lösung mit einer Lösung von Natrium in Alkohol, so fällt sofort quantitativ das weiße Natriumsalz aus. Wie die analogen Natriumverbindungen in der Tetra-, Penta- und Dekamethylen-Reihe wird es beim Auswaschen mit Alkohol in geringem Maße unter Natriumabgabe alkoholysiert.

0.1484 g Subst.: 0.0858 g Na_2SO_4 .

$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4\text{Na}_2$. Ber. Na 19.65. Gef. Na 18.72.

Seine wäßrige Lösung gibt Fällungen mit Schwermetallsalzen (mit Kupfer z. B. einen rein grünen Niederschlag), ferner mit Barium, während

mit Calcium nur eine geringe Trübung entsteht. Mit Brom wird — ganz ähnlich wie beim 1.10-Dinitrodecan — ein öliges Bromid gebildet, mit Diazobenzol dagegen erhält man, nachdem von geringen Mengen Harz filtriert worden ist, beim Ansäuern eine feste gelbrote Bisazoverbindung $[\text{C}_6\text{H}_5.\text{N}_2.\text{CH}(\text{NO}_2).(\text{CH}_2)_3.\text{CH}(\text{NO}_2).\text{N}_2.\text{C}_6\text{H}_5]$, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 139° schmilzt.

0.1246 g Subst.: 22.4 ccm N (16° , 745 mm).

$\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_6$. Ber. N 21.1. Gef. N 20.82.

Dioxim des Pimelinaldehyds, $\text{HO.N:CH}(\text{CH}_2)_5.\text{CH.N.OH}$.

Setzt man die Lösung des Dinitro-heptan-Natriums langsam unter Kühlung zu einer Lösung der dreifachen Menge Zinnchlorür in der achtfachen Menge konzentrierter Salzsäure, neutralisiert bis zur schwach alkalischen Reaktion mit Soda und zieht mehrere Male mit Äther aus, so hinterbleibt nach dem Verdampfen des Äthers das in der Überschrift genannte Oxim als schwach gelb gefärbtes Krystallpulver, welches nur geringen basischen Geruch zeigt. Es ist nicht leicht löslich in Äthyl- und namentlich Methylalkohol und wird durch einmaliges Umkrystallisieren analysenrein vom Schmp. $150\text{--}151^\circ$ gewonnen.

0.1049 g Subst.: 0.2044 g CO_2 , 0.0860 g H_2O . — 0.1183 g Subst.: 18.1 ccm N (21° , 743 mm).

$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2$. Ber. C 53.12, H 8.92, N 17.72.

Gef. » 53.15, » 9.11, » 17.37.

Die Ausbeuten, die wir bei verschiedenen Versuchen erhielten, schwankten in ziemlich weiten Grenzen: von 30—50% der Theorie; wir fanden schließlich, daß es am günstigsten ist, die Natrium-nitroheptan-Lösung sehr langsam unter gutem Rühren in die unter 0° abgekühlte Zinnchlorür-Lösung eintropfen zu lassen und nicht mehr wie 10 g Nitrokörper auf einmal zu reduzieren; man kann ziemlich sicher unter diesen Bedingungen auf eine Ausbeute von nicht unter 40% rechnen.

Tetrahydro-benzaldehyd, $\text{C}_6\text{H}_9.\text{CHO}$.

Versucht man, aus dem Oxim mit verdünnter Schwefelsäure Hydroxylamin abzuspalten, so macht sich schon nach kurzem Kochen ein an Benzaldehyd erinnernder Geruch bemerkbar. Wenn man nach $\frac{1}{2}$ Stunde Wasserdampf durchleitet, so verflüchtigt sich, während ein großer Teil der Substanz als zähes Öl zurückbleibt, ein leicht flüchtiges Produkt aldehydischer Natur, das, wie oben erwähnt, ähnlich dem Benzaldehyd riecht, leicht an Semicarbazid geht und mit dessen Hilfe als Tetrahydro-benzaldehyd diagnostiziert werden konnte.

Das sofort fest ausfallende Semicarbazon zeigte nämlich nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol den Schmp. 211—212° und ergab bei der Analyse:

0.1145 g Sbst.: 0.2398 g CO₂, 0.0809 g H₂O. — 0.0352 g Sbst.: 20.6 ccm N (22°, 756 mm).

C₈H₁₃ON₃. Ber. C 57.44, H 7.84, N 25.15.

Gef. » 57.12, » 7.85, » 24.91.

Es ist demnach als identisch mit dem gleichnamigen von Wallach¹⁾ auf ganz anderem Wege dargestellten Produkt anzusehen.

Pimelinaldehyd, CHO.(CH₂)₆.CHO.

Außer in Form von Hydroxylamin durch Verseifung läßt sich die Oximgruppe bekanntlich auch dadurch eliminieren und durch Sauerstoff ersetzen, daß man Stickstofftrioxyd oder Amylnitrit einwirken läßt. Diese von Claisen und Manasse zuerst beobachtete²⁾, unter Stickoxydul-Entwicklung sich abspielende Umsetzung, die in ihrem tatsächlichen Verlauf noch ebenso undurchsichtig ist, wie die auch unter N₂O-Abgabe stattfindende Einwirkung von salpetriger Säure auf Hydrazine R₂N.NH₂³⁾, ist von Harries benutzt worden, um aus dem Succin-dialdoxim zum Succin-dialdehyd selber zu gelangen⁴⁾. Sie läßt sich auch auf das Pimelin-dialdoxim übertragen, nur hat es sich, wie wir in einer Reihe von Versuchen fanden, notwendig erwiesen, sehr vorsichtig und unter sorgfältigster Kühlung zu arbeiten und den Aldehyd nicht wie beim Succinaldehyd durch direkte Destillation der wäßrigen Lösung, sondern erst durch Ausschütteln mit Äther zu isolieren.

Man suspendiert das feingepulverte Oxim in der vierfachen Menge Wasser, kühlt bis zur beginnenden Eisbildung ab und leitet einen nicht allzu schnellen Strom von N₂O₃ bis zur Lösung des Oxims und Beendigung der Stickoxydul-Entwicklung ein, ein Zeitpunkt, der bei einiger Übung — ähnlich wie beim Succindialdehyd⁵⁾ — sich ziemlich genau festhalten läßt. Die klare, schwach gelbe und durchdringend riechende Flüssigkeit wird mit Calciumcarbonat in geringem Überschuß versetzt, nach kurzem Stehen filtriert, mit Kochsalz übersättigt und mit alkoholfreiem Äther sechsmal ausgezogen. Den ätherischen Extrakt trocknet man einige Stunden über geglühter Pottasche und destilliert den Äther — am besten bei einer 30° nicht überstei-

¹⁾ A. 347, 316 [1906]. ²⁾ B. 21, 2176 [1888]; 22, 526, 530 [1889].

³⁾ E. Fischer, A. 190, 158 [1877].

⁴⁾ B. 34, 1488 [1901]; 35, 1183 [1902]; 39, 3670 [1906].

⁵⁾ Harries und Krütsfeld, B. 39, 3670 [1906].

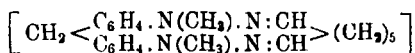
genden Temperatur — im Vakuum ab. Es hinterbleibt dann ein fast farbloses, intensiv riechendes Öl, welches beim weiteren Destillieren im Vakuum ohne jeden Vorlauf den Pimelinaldehyd als einheitlich bei 110—112° (13 mm) siedende Fraktion liefert. Einige auch noch aus reinem Aldehyd bestehende Tropfen folgen innerhalb der nächsten zehn Grade, und es hinterbleibt im Destillierkolben ein zähes, nicht destillierbares, beim Erkalten glasig erstarrendes Öl. Der so gewonnene Pimelinaldehyd stellt eine ziemlich leicht bewegliche Flüssigkeit dar von nicht scharfem, nicht allzu unangenehmem, aber doch recht durchdringendem Geruch, löst sich spielend leicht in Äther und Alkohol, weniger leicht in Wasser.

0.1383 g Stbst.: 0.3316 g CO₂, 0.1166 g H₂O.

C₇H₁₂O₂. Ber. C 65.62, H 9.38.

Gef. » 65.54, » 9.45.

Silberlösung und Fehlingsche Lösung werden von ihm mit Leichtigkeit reduziert. Mit Phenylhydrazin und *p*-Nitro-phenylhydrazin verbindet er sich schnell, die beiden Hydrazone konnten aber nur in öligem, zum Festwerden wenig neigender Form gewonnen werden. Günstigere Resultate liefert das von dem einen von uns zum Nachweis der Aldehyde empfohlene Diphenylmethan-dimethyldihydrazin; das auch hier zunächst ölig ausfallende Kondensationsprodukt wird bald fest und kann durch Umkrystallisieren aus Alkohol, von dem es schwer aufgenommen wird, leicht rein gewonnen werden. Es ist schwach gelblich gefärbt und schmilzt bei 96—97°, nachdem es unter 90° angefangen hat zu sintern. Ob es die einfache Molekulargröße besitzt und demnach einen 20-gliedrigen Ring



enthält, soll später nach Beschaffung von mehr Material untersucht werden.

0.0863 g Stbst.: 12.1 ccm N (18°, 761 mm).

C₂₂H₂₈N₄. Ber. N 16.09. Gef. N 16.39.

Das Semicarbazon des Pimelinaldehyds bildet sich leicht (jedoch in verdünnter Lösung nicht so momentan wie das des Tetrahydro-benzaldehyds) und schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 183°.

0.0842 g Stbst.: 25.4 ccm N (19°, 755 mm).

C₉H₁₈O₂N₆. Ber. N 34.71. Gef. N 35.03.

Die Ausbeute an Pimelinaldehyd, dessen Konstitution einwandfrei aus dem Übergang in Tetrahydro-benzaldehyd folgt, betrug bei Innehaltung der oben geschilderten Bedingungen etwas über 20 % des angewandten Oxims, als wir mit Quantitäten von ca. 5 g Oxim arbeiteten; bei Anwendung größerer Mengen werden die kleinen unvermeidlichen Verluste natürlich viel weniger ins Gewicht fallen, so daß sich die Ausbeute voraussichtlich auf ca. 30 % wird bringen lassen.

In der Reihe der gesättigten, normalen Dialdehyde der Fettreihe füllt der Pimelinaldehyd eine der zwei bis zum Glied $C_8H_{14}O_2$ noch vorhandenen Lücken aus; denn es ist in den letzten Jahren gelungen, dem lange bekannten Glyoxal, $CHO \cdot CHO$, den Succindialdehyd, $CHO \cdot (CH_2)_2 \cdot CHO$ ¹⁾, Glutardialdehyd, $CHO \cdot (CH_2)_3 \cdot CHO$ ²⁾, Adipindialdehyd, $CHO \cdot (CH_2)_4 \cdot CHO$ ³⁾, und Korksäuredialdehyd, $CHO \cdot (CH_2)_6 \cdot CHO$ ⁴⁾, anzugliedern, so daß nur noch die Reindarstellung des zwar schon nachgewiesenen, aber nicht direkt isolierten Malondialdehyds, $CHO \cdot CH_2 \cdot CHO$ ⁵⁾, aussteht. Es ist bemerkenswert, daß, wie aus folgender tabellarischer Zusammenstellung (in die auch die Siedepunkte aufgenommen wurden) hervorgeht:

$CHO \cdot (CH_2)_2 \cdot CHO$, Sdp. 67° (10 mm)	} leicht polymerisierbar,
$CHO \cdot (CH_2)_3 \cdot CHO$, Sdp. 72° (10 mm)	
$CHO \cdot (CH_2)_4 \cdot CHO$, Sdp. 92—94° (9 mm)	} haltbar,
$CHO \cdot (CH_2)_5 \cdot CHO$, Sdp. 110—112° (13 mm)	
$CHO \cdot (CH_2)_6 \cdot CHO$, Sdp. 140—145° (30 mm), sehr leicht polymerisierbar,	

der Pimelindialdehyd nicht die leichte Polymerisierbarkeit der Endglieder aufweist, sondern sich dem Adipindialdehyd anschließt: er zeigt in seiner Konsistenz auch nach tagelangem Stehen wenig Veränderung und eine direkte Dichtebestimmung ergab uns nach 3 Tagen für d_4^{20} den Wert 1.0375, während er für das frisch destillierte Präparat nur um ca. 5 % geringer ist, nämlich 0.9895 beträgt.

Die genaue Verfolgung dieses Polymerisationsprozesses und auch der Molekulargröße des Pimelindialdehyds in verschiedenen Lösungsmitteln haben wir einstweilen zurückgestellt, weil die Hand in Hand damit zu gehende optische Untersuchung uns im hiesigen Institut, das nicht über die nötige Apparatur und — seit kurzem — nicht einmal mehr über ein Dunkelzimmer verfügt, zu große Schwierigkeiten bereitet hätte; wir hoffen aber, daß uns noch einmal günstigere äußere Umstände erlauben werden, auf den Gegenstand zurückzukommen.

Die analoge Hoffnung gilt auch, wie wir zum Schluß bemerken möchten, dem noch sehr untersuchungsbedürftigen Glutaraldehyd, der sich nach Harries⁶⁾ aus Cyclopenten mit Ozon nur sehr schwer

¹⁾ Harries, l. c.; ferner A. 348, 360 [1906]; Wohl und Schweitzer, B. 39, 890 [1906].

²⁾ Harries und Tank, B. 41, 1701 [1908].

³⁾ Wohl und Schweitzer, l. c.

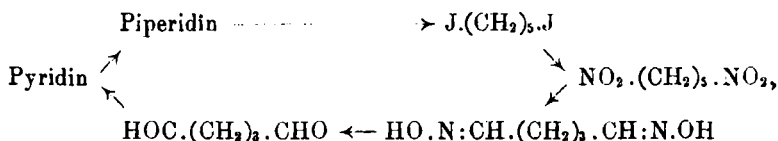
⁴⁾ A. Bacyer, B. 80, 1962 [1897].

⁵⁾ Vergl. Claisen, B. 36, 3664 [1903]; Harries, A. 374, 319 [1910]; Erdmann, B. 42, 1334 [1909]. H. 74, 179 [1911].

⁶⁾ loc. cit.

fassen läßt: wie uns Vorversuche zeigten, läßt er sich recht glatt aus dem ziemlich leicht zugänglichen Dioxim, $\text{HO.N:CH.}(\text{CH}_2)_3\text{.CH:N.OH}^1)$, isolieren, wenn man das Claisensche Verfahren anwendet; kocht man dagegen das Dioxim mit Mineralsäuren, so findet eine — auf den ersten Blick etwas überraschende — Umwandlung statt: die klare, saure Lösung scheidet auf Zusatz von Alkali reines Pyridin ab, das durch den Siedepunkt und das charakteristische Quecksilbersalz vom Schmp. 177° (ber. 60.88 % Hg, gef. 60.78 % Hg) identifiziert wurde. Seine Bildung ist natürlich durch den Knoevenagelschen Ringschluß einer 1,5-Dicarbonylverbindung mit Hydroxylamin in saurer Lösung bedingt:

$\text{CHO.}(\text{CH}_2)_3\text{.CHO} + \text{NH}_3\text{.OH, HCl} = \text{C}_5\text{H}_5\text{N, HCl} + 3 \text{H}_2\text{O}$
und ist insofern interessant, als sie zum Ausgangspunkt für das Oxim zurückführt:



so daß ein lückenloser Kreisprozeß durchlaufen wird.

16. H. Wichelhaus:

Zur Einwirkung der Aldehyde auf Phenole.

(Eingegangen am 2. Januar 1913.)

Vor einiger Zeit habe ich die Ansicht ausgesprochen, daß die im Holze vorkommenden Farbstoffe aus Cellulose entstehen, auch nachgewiesen, daß Cellulose Phenol liefert und daß letzteres über Phenochinon in Farbstoffe überzuführen ist²⁾. Besondere Beziehungen zwischen der einen und der anderen Gruppe von Farbstoffen waren dabei aber nicht zu erkennen.

Nun haben Curtius und Franzen³⁾ den Formaldehyd in der Hainbuche nachgewiesen, während Kleinstück⁴⁾ denselben Aldehyd im Cambialsafte der Coniferen vermutet.

Dadurch gewinnt die Einwirkung der Aldehyde auf Phenole, neues Interesse und sind dafür neue Bedingungen zu schaffen.

¹⁾ J. v. Braun und W. Sobecki, B. 44, 2526 [1911].

²⁾ B. 43, 2925 [1910]. ³⁾ B. 45, 1715 [1912]. ⁴⁾ B. 45, 2904 [1912].