

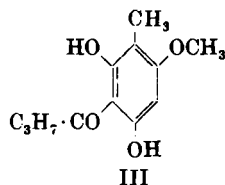
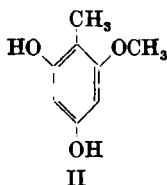
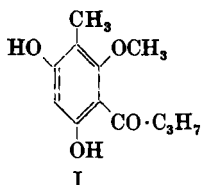
376. Wolfgang Riedl und Rudolf Mitteldorf: Synthese des Pseudoaspidinols¹⁾

[Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule München]

(Eingegangen am 10. August 1956)

Die Acylierung von 2-Methyl-phloroglucin-1-methyläther (II) führt stets zu Aspidinol (III). Ein Syntheseweg, bei dem die reaktionsfähige *p*-Stellung in II durch eine Carbomethoxy-Gruppe geschützt wurde (IV), gelang bisher nur am Modell VII mit 3 freien OH-Gruppen: es werden 2.4.6-Trihydroxy-3-methyl-5-butyryl-benzoesäure-methylester (VIII) und dessen Abbau zur freien Säure IX, bzw. zu 3-Methyl-phlorbutyrophenon (X) beschrieben. Die partielle Benzilylierung und Methylierung des letzteren lieferte 2-Methoxy-4.6-dibenzoyloxy-3-methyl-butyrophenon (XII), das bei der katalyt. Entbenzylierung Pseudoaspidinol (I) ergab.

Für die Synthese des ψ -Aspidins und Aspidins²⁾ benötigten wir Pseudoaspidinol (4.6-Dihydroxy-2-methoxy-3-methyl-butyrophenon) (I). Bei der direkten Acylierung von 2-Methyl-phloroglucin-1-methyläther (II) mit Butyronitril nach Hoesch erhielten P. Karrer und F. Widmer³⁾ Aspidinol (III)⁴⁾ und ein zweites Keton vom Schmp. 116.5°, dem notwendig die Konstitution I zugeordnet wurde.



Dieses sog. Pseudoaspidinol (I) konnte in der Folgezeit von A. Robertson und W. F. Sandrock⁵⁾ nur in Spuren nachgewiesen werden, bei der analogen Umsetzung von II mit Acetonitril wurde ausschließlich das *p*-Isomere (III-Analogon) beobachtet⁶⁾.

Auch wir erhielten bei Nacharbeitung der früheren Angaben^{3, 5)} ausschließlich Aspidinol (III). Im selben Sinne verlief die Umsetzung von II mit Butyrylchlorid nach einer milden Friedel-Crafts-Variante⁶⁾ (73 % d. Th. III).

Wir versuchten daraufhin, die reaktionsfähige *para*-Stellung in II durch eine Carbomethoxy-Gruppe zu schützen (IV) und Pseudoaspidinol (I) über die Stufen V und VI zu synthetisieren.

Modellversuche zeigten, daß sich die Carbomethoxy-Gruppe leicht wieder entfernen läßt: Bei der Umsetzung von 2.4.6-Trihydroxy-3-methyl-benzoesäure-methylester (VII)⁷⁾

¹⁾ V. Mitteil. über Bestandteile von *Filix mas* und Analoga; IV. Mitteil.: W. Riedl, J. Nickl, K. H. Risse u. R. Mitteldorf, Chem. Ber. **89**, 1849 [1956].

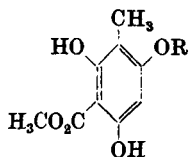
²⁾ W. Riedl u. R. Mitteldorf, Chem. Ber. **89**, 2595 [1956], nachstehend.

³⁾ Helv. chim. Acta **3**, 392 [1920].

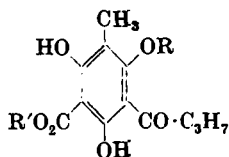
⁴⁾ Die Konstitution III des Aspidinols war bereits von R. Boehm, Liebigs Ann. Chem. **329**, 269 [1903], abgeleitet worden. Sie wurde später noch von A. Robertson u. Mitarb.⁵⁾ auf einem anderen Wege bestätigt. ⁵⁾ J. chem. Soc. [London] **1933**, 819.

⁶⁾ W. Riedl, Liebigs Ann. Chem. **585**, 40 [1954].

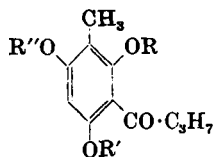
⁷⁾ J. Herzig u. F. Wenzel, Mh. Chem. **23**, 81 [1902].



IV: R = CH₃
VII: R = H



V: R = R' = CH₃
VI: R = CH₃; R' = H
VIII: R = H; R' = CH₃
IX: R = R' = H



X: R = R' = R'' = H
XI: R = H; R' = R'' = CH₂·C₆H₅
XII: R = CH₃; R' = R'' = CH₂·C₆H₅
XIII: R = H; R' = CH₃; R'' = H

mit Butyronitril nach Hoesch erhielten wir den Ester VIII, der sich mit Aluminiumbromid in Chlorbenzol leicht spalten ließ zu 2.4.6-Trihydroxy-3-methyl-5-butyryl-benzoesäure (IX). Beim Aufkochen der wäßrigen Lösung decarboxylierte IX unter Bildung des bereits bekannten⁸⁾ 3-Methyl-phlorbutyrophenons (X). Die Konstitutionen VIII und IX sind durch diese Reaktionsfolge gesichert.

Weiterhin ließ sich der Ester VIII auch in einer direkten Ketonspaltung⁹⁾, durch Erhitzen mit wasserhaltigem Glycerin¹⁰⁾ in X überführen.

Die C-Acylierung des Methylätheresters IV⁷⁾ nach Hoesch zu V mißlang jedoch bisher. Bei der Anwendung einer Friedel-Crafts-Variante konnten wir zwar ein Produkt (Schmp. 102°) von der Zusammensetzung des Pseudoaspidinol-carbonsäure-methylesters (V)¹¹⁾ erhalten, die Abbauprobe mit Aluminiumbromid oder wäßr. Glycerin zeigten aber, daß es sich dabei offenbar um ein O-Butyryl-Derivat von IV handelte.

Die Synthese des Pseudoaspidinols (I) gelang schließlich durch partielle Benzylierung und Methylierung von 3-Methyl-phlorbutyrophenon (X) nach der von A. Robertson und Mitarb.¹²⁾ in der Rottleron-Chemie angewandten Methode: Die Umsetzung von X mit Benzylbromid/Kaliumcarbonat in Aceton lieferte in geringer Ausbeute (7 %) den Dibenzyläther XI, der sich mit Dimethylsulfat/Kaliumcarbonat in Aceton quantitativ zu XII methylieren ließ. Dessen katalytische Entbenzylierung ergab Pseudoaspidinol (I) vom Schmp. 71–72°¹³⁾.

Die Konstitution der Dibenzyl-Verbindung C₂₅H₂₆O₄ vom Schmp. 128° als 2-Hydroxy-4.6-dibenzyl-3-methyl-butyrophenon (XI) geht hervor aus a) dem Ergebnis bei der katalytischen Entbenzylierung, wobei 3-Methyl-phlorbutyrophenon (X) (85% d. Th.) gebildet wird, b) der positiven Eisenchlorid-Reaktion, die eine freie Hydroxyl-Gruppe in ortho-Stellung zum Butyryl-Rest anzeigt, und c) aus der Übereinstimmung in Bildungsweise und Eigenschaften (Unlöslichkeit in Natronlauge; braunviolette Eisenchlorid-Reaktion) mit 2-Hydroxy-4.6-dimethoxy-3-methyl-acetophenon¹⁴⁾.

⁸⁾ P. Karrer, *Helv. chim. Acta* **2**, 473 [1919].

⁹⁾ Den Hinweis auf diese Methode verdanken wir Herrn Professor Dr. Hans Meerwein, Marburg/Lahn.

¹⁰⁾ N. J. Toivonen u. Mitarb., *Acta chem. scand.* **1**, 133 [1947]; vergl. H. Meerwein, *Liebigs Ann. Chem.* **398**, 242 [1913].

¹¹⁾ W. Riedl, *Angew. Chem.* **67**, 184 [1955] (Versamlungsbericht).

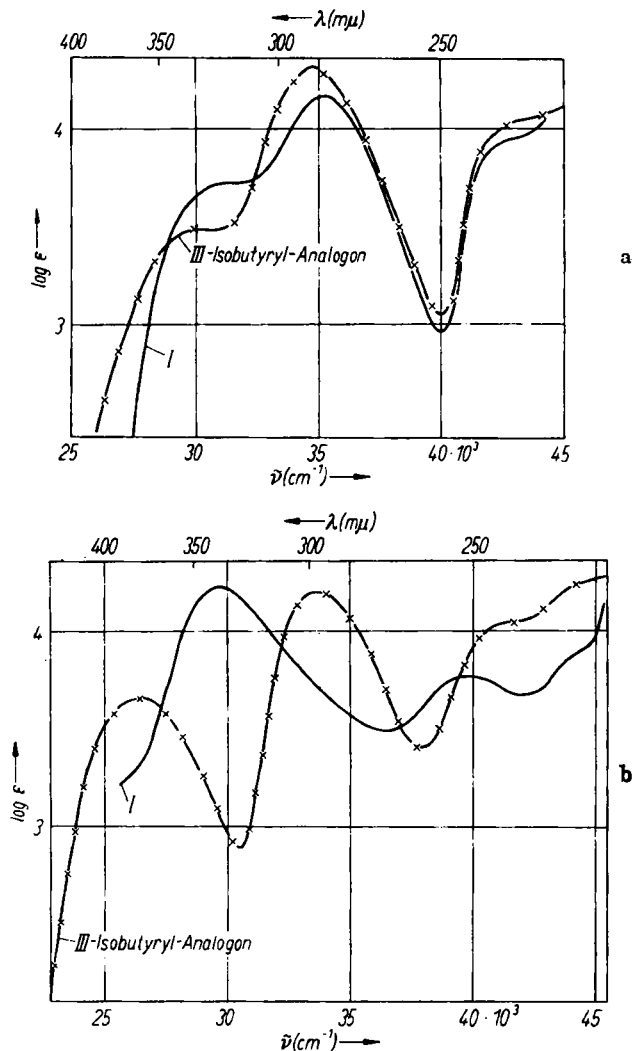
¹²⁾ Th. Backhouse u. A. Robertson, *J. chem. Soc. [London]* **1939**, 1257; vergl. W. B. Whalley, ebenda **1955**, 105.

¹³⁾ Wir danken Hrn. Prof. Paul Karrer für eine erneute Untersuchung des beschriebenen³⁾ Produkts vom Schmp. 116.5°. Es ergab sich vorerst keine Erklärungsmöglichkeit für die Abweichungen.

¹⁴⁾ F. H. Curd u. A. Robertson, *J. chem. Soc. [London]* **1933**, 437.

Unabhängig davon ist auch allein der Verlauf der Synthese beweisend: Die beiden anderen theoret. möglichen Dibenzyläther, nämlich das 2.4- und das 2.6-Derivat, hätten bei der gleichen Reaktionsfolge Isoaspidinol (XIII) (Schmp. 151.5°)¹⁵ bzw. Aspidinol (III) (Schmp. 143°) ergeben müssen.

Zur weiteren Charakterisierung von I führten wir den Alkali-Abbau zu 2-Methyl-phloroglucin-1-methyläther (II) durch (13.5 % d. Th.). Die niedrige Ausbeute an II stimmt überein mit den Ergebnissen anderer Autoren bei Derivaten des Pseudoaspidinols (Aspidin²), Kosine¹⁶).



Abbild. 1. UV-Spektren (in Äthanol) von 4.6-Dihydroxy-2-methoxy-3-methyl-butyrophenon (I) und 2.6-Dihydroxy-4-methoxy-3-methyl-isobutyrophenon¹⁵ (III-Analogon); a) in neutraler Lösung, b) in alkalischer Lösung

¹⁵) P. Karrer, *Helv. chim. Acta* 2, 466 [1919].

¹⁶) W. Riedl, *Chem. Ber.* 89, 2500 [1956].

Das UV-Spektrum des Pseudoaspidinols (I) ähnelt weitgehend dem des Aspidinols (III) bzw. Analoga (Abbild. 1a). Erst in alkalischer Lösung manifestieren sich die unterschiedlichen Stellungen der Acyl-Reste in charakteristischer Weise (Abbild. 1b).

Im Gegensatz zu Aspidinol (III) (grün) ergibt Pseudoaspidinol (I) ferner eine rotbraune Eisenchlorid-Reaktion.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für die Gewährung einer Sachbeihilfe zu besonderem Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche

Aspidinol (III). a) Hoesch-Methode: Der durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die Suspension von 1.5 g 2-Methyl-phloroglucin-1-methyläther (II), 1 ccm Butyronitril und 0.4 g frisch geschmolzenem, fein gepulvertem Zinkchlorid in 10 ccm absol. Äther erhaltene Ketimidhydrochlorid-Niederschlag wurde 1. nach P. Karrer und F. Widmer³⁾, 2. nach A. Robertson⁵⁾ aufgearbeitet. Es konnte stets nur Aspidinol (III) vom Schmp. 143° (Ausb. ca. 50% d. Th.) isoliert werden, das in Alkohol grüne Eisenchlorid-Reaktion ergibt. Die Suche nach Pseudoaspidinol (I) (Schmp. 72°; rotbraune Eisenchlorid-Reaktion) verlief ergebnislos, auch als die Reaktionsbedingungen (Konzentration, Reaktionsdauer, Verkochungs- und Extraktionszeit) variiert wurden.

b) Friedel-Crafts-Methode⁶⁾: 0.67 g (4.35 mMol) II und 1.74 g gepulvertes Aluminiumchlorid (3 × 4.35 mMol) wurden mit 4 ccm Schwefelkohlenstoff überschichtet und langsam 3 ccm Nitrobenzol zugegeben (Rückflußkühler). Nachdem die Reaktion abgeklungen und völlige Lösung eingetreten war (20 Min.), wurde Butyrylchlorid (0.5 g; 4.7 mMol) zugegeben und 30 Min. gelinde erwärmt. Zur Zersetzung wurde das Reaktionsgemisch noch warm in eine Mischung aus 30 ccm Eiswasser und 4 ccm konz. Salzsäure eingerührt und Schwefelkohlenstoff und Nitrobenzol mit Wasserdampf entfernt. Aus dem kristallinen Rückstand (0.72 g (73% d. Th.) vom Schmp. 105–125°) konnte durch Umkristallisieren aus Heptan (Sdp. 80–100°) ebenfalls ausschließlich Aspidinol (III) vom Schmp. und Misch-Schmp. 143° gewonnen werden. UV-Spektren des Isobutyryl-Analogs¹⁶⁾ vergl. Abbild. 1a und b.

2.4.6-Trihydroxy-3-methyl-5-butyryl-benzoesäure-methylester (VIII): Die Umsetzung von 2.4.6-Trihydroxy-3-methyl-benzoesäure-methylester (VII)⁷⁾ mit Butyronitril in üblicher Weise ergab VIII (Ausb. 52% d. Th.), das aus verd. Alkohol in schwach rötlichen Nadelbüscheln vom Schmp. 95.5° kristallisiert und in Alkohol eine weinrote Eisenchlorid-Reaktion ergibt.

$C_{13}H_{16}O_6$ (268.3) Ber. C 58.20 H 6.01 OCH₃ 11.57

Gef. C 58.33 H 6.08 OCH₃ 13.76¹⁷⁾

Abbau von VIII zu 2.4.6-Trihydroxy-3-methyl-5-butyryl-benzoesäure (IX) und 3-Methyl-phlorbutyrophanon (X)

a) Durch Entmethylierung mit Aluminiumbromid in Chlorbenzol und Decarboxylierung: 2.0 g (7.5 mMol) VIII wurden in 35 ccm warmem Chlorbenzol gelöst, nach Abkühlen in einer Kältemischung allmählich mit 5.57 g Aluminiumbromid (2.8 × 7.5 mMol) versetzt und anschließend 1 Stde. auf 80° erwärmt. Hierbei schied sich allmählich das Aluminiumsalz der Carbonsäure IX ab. Zur Isolierung wurde auf eine Mischung aus 20 g Eis und 1.85 ccm konz. Salzsäure gegossen, das Chlorbenzol schnell durch Ausschütteln mit Äther entfernt und die Abscheidung von IX durch Zugabe weiterer 4 ccm konz. Salzsäure unter Kratzen und Kühlen vervollständigt: 1.28 g (67.7% d. Th.) feine, farblose Nadeln vom Schmp. ca. 140° (Zers. unter Decarboxylierung). IX ist in

¹⁷⁾ Bezüglich der zu hohen OCH₃-Werte vergl. W. Riedl u. K. H. Risse, Liebigs Ann. Chem. 585, 212 [1954], Fußnote ⁸⁾.

wäbr. Natriumhydrogencarbonat-Lösung unter CO_2 -Entwicklung und Abscheidung eines Natriumsalzes löslich. In Alkohol erhält man eine rein blaue Eisenchlorid-Reaktion. Beim Umkristallisieren aus verd. Methanol trat bereits teilweise Decarboxylierung ein.

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_6$ (254.2) Ber. C 56.69 H 5.55 Gef. C 57.39 H 5.83

Zur vollständigen Decarboxylierung wurde eine wäßrige Lösung 10 Min. zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen kristallisierte 3-Methyl-phlorbutyrophenon (X) (82% d. Th.)¹⁸⁾ vom Schmp. und Misch-Schmp. 161–162° aus.

b) Durch Ketonspaltung in wäßrigem Glycerin¹⁸⁾: 1.0 g (3.73 mMol) VIII und 2 ccm 95-proz. Glycerin (entsprechend ca. 5 mMol Wasser) wurden im Verlauf einer Stde. langsam auf 200° erhitzt. Ab 150° etwa erfolgte deutliche Gasentwicklung. Nach Abkühlung wurde das Reaktionsgemisch mit 6 ccm Wasser verdünnt und erschöpfend mit Äther (zus. 30 ccm) extrahiert. Die rötlich gefärbten Ätherauszüge hinterließen nach dem Eindampfen i. Vak. 0.9 g Harz, das mit 3×50 ccm Wasser ausgekocht wurde. Daraus kristallisierten 0.34 g (43% d. Th.) 3-Methyl-phlorbutyrophenon (X) vom Schmp. 157–159°, nach Sublimation bei 130–140°/0.2 Torr vom Schmp. und Misch-Schmp. 161 bis 162°.

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_4$ (210.2) Ber. C 62.84 H 6.71 Gef. C 63.12 H 6.48

Versuche zur Synthese des Pseudoaspidinol-carbonsäure-methylesters (V)

a) Hoesch-Methode: Bei Versuchen zur Acylierung von IV⁷⁾ mit Butyronitril in üblicher Weise wurde stets nur das Ausgangsmaterial (ca. 80%) zurückerhalten.

b) Friedel-Crafts-Methode: 2.50 g (11.8 mMol) IV und 1.88 g Butyrylchlorid (1.5×11.8 mMol) wurden mit 4.72 g Aluminiumchlorid (3×11.8 mMol) in 11 ccm Schwefelkohlenstoff und 8 ccm Nitrobenzol, wie bei Aspidinol beschrieben, umgesetzt. Das nach der Wasserdampfdestillation verbleibende Öl kristallisierte aus verd. Alkohol oder Hexan in derben, unregelmäßigen Prismen (1.30 g; 39% d. Th.) vom Schmp. 102°, die in Alkohol eine rotbraune Eisenchlorid-Reaktion ergaben und die erwartete (V) Zusammensetzung zeigten.

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_4(\text{OCH}_3)_2$ (282.3) Ber. C 59.59 H 6.43 OCH_3 21.99
Gef. C 59.87 H 6.37 OCH_3 22.64

Bei Versuchen, durch Entmethylierung mit Aluminiumbromid oder durch direkte Ketonspaltung mit wäbr. Glycerin (vergl. oben) zu Pseudoaspidinol (I) zu gelangen, wurden aber stets butyryl-freie Abbauprodukte (2-Methyl-phloroglucin, 2-Methyl-phloroglucin-1-methyläther (II)) erhalten. Daraus ergibt sich, daß das obige Produkt vom Schmp. 102° ein Monobutyrat des Ausgangsmaterials IV darstellen dürfte.

Synthese des Pseudoaspidinols (I)

2-Hydroxy-4.6-dibenzoyloxy-3-methyl-butyrophenon (XI): 9.5 g (45 mMol) 3-Methyl-phlorbutyrophenon (X)¹⁹⁾, gelöst in 150 ccm Aceton, wurden mit 23 g Benzylbromid (3×45 mMol) und 32 g Kaliumcarbonat (5×45 mMol; zugegeben in 2 Portionen nach 0 bzw. 12 Stdn.) unter Rückfluß gekocht. Nach 24 Stdn. wurden die Kaliumsalze abfiltriert, mit warmem Aceton (100 ccm) und Benzol (50 ccm) ausgewaschen und Filtrat und Wasch-Extrakte vereint i. Vak. eingedampft. Das zurückgebliebene Harz (23.3 g) wurde mit 40 ccm, dann noch mit 50 ccm Methanol ausgekocht. Aus dem 1. Extrakt schieden sich 1.2 g farblose Kristalle vom Schmp. 118–122° ab, die, in 30 ccm Benzol gelöst, erschöpfend mit 2 n NaOH ausgeschüttelt wurden, um Ausgangsmaterial X und mono-benzylierte Produkte zu entfernen. Nach Eindampfen der Benzol-Lösung und Umkristallisieren des Rückstands (0.9 g) aus Methanol wurde XI in Form farbloser Prismen vom Schmp. 128° erhalten. Aus dem 2. methanol. Extrakt ließen sich auf gleiche Weise weitere 0.3 g XI gewinnen (Gesamtausbe. 1.2 g = 6.8% d. Th.). XI läßt sich bei 120–130°/0.5 Torr unzersetzt sublimieren, ist leicht löslich in Benzol, mäßig in Äther und,

¹⁸⁾ W. Riedl, Liebigs Ann. Chem. 585, 32 [1954].

¹⁹⁾ Wir danken der Fa. Ringwood, Chemical Corporation, Chicago, USA, bestens für eine 1-kg-Spende 2-Methyl-phloroglucin.

ähnlich wie 2-Hydroxy-4.6-dimethoxy-3-methyl-acetophenon¹⁴), unlöslich in wäßriger oder 50-proz. methanolisch-wäßriger 2*n*NaOH. In Alkohol erhält man allmählich eine braun-violette Eisenchlorid-Reaktion.

$C_{25}H_{26}O_4$ (390.5) Ber. C 76.90 H 6.71 Gef. C 76.68 H 6.61

Entbenzylierung von XI zu 3-Methyl-phlorbutyrophenon (X): 200 mg XI wurden, in 15 ccm Methanol suspendiert, mit 100 mg 5-proz. Palladium/Tierkohle bei Normaldruck und Zimmertemperatur hydriert (H_2 -Aufnahme 95% d. Th. innerhalb von 3 Stdn.). Nach Abfiltrieren des Katalysators, Eindampfen der methanol. Lösung i. Vak. und Umkristallisieren des Rückstands aus 15 ccm Wasser wurde X in Form farbloser Nadeln (90 mg, 84% d. Th.) vom Schmp. und Misch-Schmp. 161–162° erhalten.

$C_{11}H_{14}O_4$ (210.2) Ber. C 62.84 H 6.71 Gef. C 62.78 H 6.60

2-Methoxy-4.6-dibenzyl-3-methyl-butyrophenon (Pseudoaspidinol-dibenzyläther) (XII): 2.3 g (5.9 mMol) XI, gelöst in 70 ccm Aceton, wurden mit 4.0 g Kaliumcarbonat (28.6 mMol) und 3.6 g Dimethylsulfat unter Rückfluß gekocht. Nach 2 Tagen wurden weitere 15 mMol Kaliumcarbonat und Dimethylsulfat zugegeben und die Methylierung nach insgesamt 4 Tagen abgebrochen. Der nach dem Abfiltrieren der Kaliumsalze und Eindampfen verbleibende ölige Rückstand ergab keine Eisenchlorid-Reaktion mehr und wurde durch Destillation gereinigt. XII (Ausb. 92.5% d. Th.) stellt ein farbloses Öl dar, das sich bei 150–160°/0.5 Torr unersetzt destillieren läßt.

$C_{26}H_{28}O_4$ (404.5) Ber. C 77.20 H 6.98 Gef. C 76.86 H 7.11

Pseudoaspidinol (4.6-Dihydroxy-2-methoxy-3-methyl-butyrophenon) (I): 2.2 g XII, gelöst in 100 ccm Methanol, wurden mit 0.75 g 5-proz. Palladium/Tierkohle bei Normaldruck und Zimmertemperatur hydriert (H_2 -Aufnahme 93% d. Th. innerhalb von 4 Stdn.). Nach Abfiltrieren des Katalysators, Eindampfen der methanol. Lösung i. Vak. und Auskochen des Rückstands mit 200 ccm Hexan (Sdp. 60–69°) wurde Pseudoaspidinol (I) in Form farbloser Prismen (0.69 g = 56.5% d. Th.) vom Schmp. 64–66° erhalten. Durch Umkristallisieren aus Hexan (Analyse (a)) oder durch Sublimation bei 100–110°/0.5 Torr (b) steigt der Schmp. auf 71–72°. I ergibt auf einem mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan keine Farbreaktion, in alkoholischer Lösung eine rotbraune Eisenchlorid-Reaktion. Es ist leicht löslich in kaltem Alkohol, schwer in kochendem Hexan und Wasser. Aus letzterem kristallisiert es als Monohydrat in Form unregelmäßiger, derber Kristalle vom Schmp. 80–81°.

$C_{12}H_{16}O_4$ (224.2) Ber. C 64.26 H 7.19 Gef. ^{a)} C 64.27 H 7.17

Gef. ^{b)} C 63.88 H 7.44

a) aus Hexan umkristallisiert; b) bei 100–110°/0.5 Torr sublimiert.

$C_{12}H_{16}O_4 \cdot 1 H_2O$ (242.3) Ber. C 59.47 H 7.46 Gef. C 58.86 H 7.36

UV-Spektren vergl. Abbild. 1a und b.

Alkali-Abbau von Pseudoaspidinol (I) zu 2-Methyl-phloroglucin-1-methyläther (II): 200 mg I wurden mit 4.5 ccm 2*n*NaOH 90 Min. im N_2 -Strom unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Ansäuern mit 18-proz. Salzsäure wurde mit 16 × 10 ccm Äther extrahiert, der Äther-Extrakt zur Entfernung der Buttersäure mit 5 ccm gesätt. Kaliumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen und dann i. Vak. eingedampft. Das zurückbleibende Harz wurde mit 1 ccm Wasser ausgekocht. Daraus kristallisierten allmählich die charakteristischen, zusammengebackenen, schwach rötlich gefärbten Kristalle von 2-Methyl-phloroglucin-1-methyläther-hydrat (II) (19 mg = 13.5% d. Th. vom Schmp. 75–81° (lufttrocken)). Nach dem Trocknen über Schwefelsäure stieg der Schmp. auf 112 bis 115° (kristallwasser-frei), durch Sublimation bei 140–150°/0.5 Torr auf 118–118°. Die Verbindung ergab die beschriebene²⁰) Fichtenspan- (rot) und Eisenchlorid-Reaktion (in Wasser indigoblau) und beim Misch-Schmp. mit authent. II keine Depression.

²⁰⁾ R. Boehm, Liebigs Ann. Chem. **302**, 171 [1898].