

W. THEILHEIMER

Synthetic Methods of Organic Chemistry

Synthetische Methoden
der Organischen Chemie

Jahrbuch

7

An Annual Survey

Deutscher Register-Schlüssel

BASEL

S. KARGER

NEW YORK

W. Theilheimer

Synthetic Methods of Organic Chemistry

An Annual Survey

Synthetische Methoden der Organischen Chemie
Jahrbuch

Vol. 7

Mit deutschem Register-Schlüssel



BASEL (Schweiz)

S. KARGER

NEW YORK

For the Western Hemisphere: Interscience Publishers, Inc., New York

For Great Britain: Interscience Publishers, Ltd., London

All rights, including that of translation into foreign languages, reserved.
Alle Rechte, insbesondere das der Uebersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten.

Copyright 1953 by S. Karger AG., Verlag, Basel

Printed in Switzerland

Druck: Friedrich Reinhardt AG., Basel

The following firms sponsored the editorial preparation of this work. The author gratefully acknowledges their generosity and interest in the promotion of chemical literature.

Abbott Laboratories, North Chicago, Ill., USA
Carbide & Carbon Chemicals Co., New York, N.Y., USA
Ciba Aktiengesellschaft, Basel, Switzerland
Ciba Pharmaceutical Products, Inc., Summit, N.J., USA
The Dow Chemical Company, Midland, Mich., USA
The Givaudan Corporation, Delawanna, N.J., USA
Heyden Chemical Corporation, New York, N.Y., USA
F. Hoffmann-La Roche & Co. AG., Basel, Switzerland
Hoffmann-La Roche, Inc., Nutley, N.J., USA
Eli Lilly Co., Indianapolis, Ind., USA
Mallinckrodt Chemical Works, St. Louis, Mo., USA
Merck & Co., Inc., Rahway, N.J., USA
Monsanto Chemical Co., Dayton, Ohio, USA
Parke, Davis & Co., Detroit, Mich., USA
Chas. Pfizer & Co., Inc., Brooklyn, N.Y., USA
Rohm & Haas Company, Philadelphia, Pa., USA
Schering Corporation, Bloomfield, N.J., USA
Sharp & Dohme, Inc., Philadelphia, Pa., USA
E. R. Squibb & Sons, New York, N.Y., USA
United States Rubber Company, New York, N.Y., USA
Universal Oil Products Company, Riverside, Ill., USA
The Upjohn Co., Kalamazoo, Mich., USA

From the Prefaces to the Preceding Volumes

New methods for the synthesis of organic compounds, improvements of known methods, and also old proved methods scattered in periodicals, are being recorded continuously in this book series.

An attempt has been made to develop the system of Weygand (Organic Preparations, Interscience Publishers, Inc., New York, 1945), and to group the reactions on a simple, although purely formal, basis. This has led to the invention of reaction symbols that can be classified systematically so that the methods can be treated without knowledge of the current trivial and author names (e.g., "Oxidation" and "Friedel-Crafts reaction").

Readers accustomed to the common notations will find these in the subject index. In many cases, particularly in searching for complex reactions, use of the classification system may be avoided by consulting the subject index. It is thought that the volumes should be kept close at hand. They should provide a quick survey, and obviate the immediate need for an elaborate library search. Syntheses are therefore recorded in the subject index by starting materials and end products, along with the systematic arrangement for the methods. This makes possible a sub-classification within the reaction symbols by reagents, a further methodical criterion. Starting with Volume 5, a table indicating the sequence of the reagents has been included. It may help the reader to locate reactions in the body of the text, particularly within large chapters. This table also contains such frequently used reagents as NaOH and HCl, which are not included in the subject index. Another innovation is the indexing of complex compounds with cross references under the related simpler compounds. General terms, such as synthesis, replacement, heterocyclics, may also be brought to the special attention of the reader.

The abstracts are limited to the information needed for an appraisal of the applicability of a desired synthesis. This includes the number and nature of the reaction steps, the yield, and the important literature in question. In order to carry out a particular synthesis it is therefore still necessary to have recourse to the original papers or, at least, to an abstract journal. In order to avoid repetition, selections are made on the basis of most detailed description and best yields, whenever the same method is used in similar cases. Continuations of papers already included will not be abstracted, unless they contain

essentially new information. They may, however, be quoted at the place corresponding to the abstracted papers. These brief literature references were newly introduced in Volume 3.

Furthermore, to avoid a "jungle" of references, the following limitations have been decided on: Papers are not included, if their content does not fit the subject matter of "Synthetic Methods" and if they can be found easily in the indexes of the abstract journals. Less accessible and readable papers, such as the Russian or Japanese ones, are only abstracted, as a rule, if the method in question is described nowhere else. Since publications dealing with organic chemistry are increasing from year to year, some unintentional omissions may occur as well. Therefore, the editor will be grateful if important methods not yet mentioned are brought to his attention.

Syntheses that are split into their various steps, which are recorded in different places, can be followed with the help of the notations *startg. m. f.* (starting material for the preparation of . . .) and *prepn. s.* (preparation, see).

Aus den Vorworten zu den vorhergehenden Bänden

In dieser Buchreihe sollen neue Methoden zur Synthese organischer Verbindungen, Verbesserungen bekannter und auch bewährte ältere Methoden, die sich in den in Fachzeitschriften veröffentlichten Originalarbeiten verstreut vorfinden, laufend registriert werden.

Aufbauend auf der Weygandschen Systematik wurde versucht, alle Reaktionen an Hand weniger einfacher, wenn auch rein formaler Richtlinien zu ordnen. Dies führte zur Ausarbeitung von Reaktions-Formelzeichen, die sich im Gegensatz zu den bisherigen Trivial- bzw. Autorennamen, wie Oxydation, Friedel-Crafts-Synthese, systematisch anordnen lassen. Man kann so die Methoden, ohne ihren Namen zu kennen, mittels des Formelzeichens auffinden.

Benutzer, die an die alten Bezeichnungen gewöhnt sind, finden diese im alphabetischen Register, das in vielen Fällen den Gebrauch der Systematik entbehrlich machen und besonders zum Aufsuchen komplizierter Reaktionen mit Vorteil benutzt werden dürfte. Da die Sammlung für die Handbibliothek am Arbeitsplatz im Laboratorium gedacht ist, soll sie eine rasche Orientierung gestatten, ohne daß fürs erste die Literatur der Instituts- oder Werkbibliothek herangezogen werden muß. Neben der systematischen Registrierung der Methoden werden deshalb im alphabetischen Register auch Synthesen durch ihre Ausgangs- und Endprodukte registriert. Dies ermöglicht es, im Text, innerhalb der Reaktionszeichen, nach einem weiteren methodischen

Kriterium, nämlich den Hilfsstoffen einzuteilen. Beginnend mit Band 5 ist eine Tafel aufgenommen worden, die die Reihenfolge der Hilfsstoffe angibt. Sie dürfte zum Aufsuchen von Reaktionen im Text, besonders in großen Kapiteln, nützlich sein. Sie enthält auch so häufig gebrauchte Hilfsstoffe wie NaOH und HCl, die im alphabetischen Register nicht aufgeführt sind. Neuartig ist ferner die Registrierung der komplizierten Verbindungen. Auf Sammelbegriffe wie Aufbau, Austausch, Heterocyclen sei noch besonders hingewiesen.

Die Referate beschränken sich auf das zur Beurteilung der Zweckmäßigkeit einer Synthese Notwendige, wie Zahl und Art der Reaktionsstufen, die Ausbeute, wichtige, die Methode betreffende Literatur usw. Vor Ausführung einer bestimmten Synthese ist es deshalb erforderlich, das chemische Zentralblatt oder ein anderes Referatenblatt und, wenn möglich, auch die Originalarbeit zu Rate zu ziehen. Zur Vermeidung von Wiederholungen wurden bei der Anwendung einer Methode in ähnlichen Fällen diejenigen ausgewählt, die am ausführlichsten beschrieben sind und die besten Ausbeuten geben. Fortsetzungen bereits aufgenommener Arbeiten, die nichts wesentlich Neues bringen, werden nicht mehr referiert, evtl. aber an der Stelle der aufgenommenen Arbeit zitiert. Diese kurzen Literaturzitate wurden im 3. Band neu eingeführt.

Um ferner das Material nicht zu sehr auf Kosten der Uebersicht anschwellen zu lassen, werden Veröffentlichungen, die nicht ganz in den Rahmen der «Synth. Meth.» passen und die in den Sachregistern der Referatenblätter leicht aufgefunden werden können, nicht aufgenommen. Arbeiten aus schwerer zugänglichen und lesbaren Zeitschriften, wie z. B. den russischen und japanischen, werden im allgemeinen nur dann referiert, wenn die betreffende Methode sonst nirgends beschrieben ist. Da die Zahl der Veröffentlichungen auf dem Gebiete der organischen Chemie von Jahr zu Jahr zunimmt, unterbleibt die Aufnahme von Arbeiten manchmal auch unabsichtlich. Wir wären deshalb dankbar, wenn wir auf wichtige Methoden aufmerksam gemacht würden, die in unserer Sammlung noch nicht enthalten sind.

Synthesen, die in ihre Stufen zerlegt und an verschiedenen Stellen eingeordnet sind, können mit Hilfe der Vermerke *startg. m. f.* (Ausgangsmaterial für die Darstellung von . . .) und *prepn. s.* (Darstellung siehe) zusammengesetzt werden.

Preface to Volume 7

Volume 7 continues the collection of organic synthetic methods over the period of another year. It consists of abstracts from papers published mostly in 1950 and 1951, a few in 1952, and contains new references to material in the preceding volumes up to 1952. The index includes volumes 6 and 7, the first two of the second series. It also contains a few additional or revised entries to former volumes.

Thanks are due again to Dr. J. A. Aeschlimann, Director of Chemical Research, Hoffmann-la Roche, Inc., for liberally providing me with library and office facilities, to Professor H. Erlenmeyer, Basle, Switzerland, for his continued interest in this enterprise, to Dr. John T. Plati for having read the text and giving me valuable advice, and to Dr. and Mrs. Sorkin-Brügger, Basle, Switzerland, for their thorough proof-reading.

Nutley (New Jersey/U.S.A.), June 1953.

W. Th.

Vorwort zu Band 7

Der vorliegende 7. Band setzt die Sammlung organisch-synthetischer Methoden über den Zeitraum eines Jahres fort. Er enthält hauptsächlich Referate von Arbeiten aus den Jahren 1950 und 1951. Ein Teil der Ergänzungszitate und einige Referate sind von 1952. Das Register umfaßt die Bände 6 und 7, die ersten der zweiten Serie, und enthält einige zusätzliche oder revidierte Schlagworte zu früheren Bänden.

Nutley (New Jersey/USA.), im Juni 1953.

W. Th.

Method of Classification

The following directions serve to explain the system of Classification.

1. Reaction Symbols.

The first part of the symbol refers to the chemical bonds formed during the reaction. These bonds appear in the reaction symbols as the symbols for the two elements that have been linked together (e.g., the bond between hydrogen and nitrogen, as HN). The order of the elements is the same as in *Chemisches Zentralblatt* and in Beilstein's *Handbuch der organischen Chemie*: H, O, N, Hal (Halogen), S, and the remaining elements (Rem). C is always placed last.

The "principle of the latest position" determines the order of the element symbols, and is used whenever possible.

The methods of obtaining a particular chemical bond are subdivided according to methods of formation. Four types are distinguished: addition ($\Downarrow$), rearrangement ($\curvearrowright$), exchange ($\updownarrow$), and elimination ($\Uparrow$). The last part of the symbol refers to the bonds which are destroyed in the reaction. Of the elements which form these bonds, two appear generally in the reaction symbols of addition and rearrangement and one in the reaction symbols of exchange and elimination.

The following simplifying stipulations facilitate the use of the reaction symbols: (1) The chemical bond is rigidly classified according to the structure formula without taking the reaction mechanism into consideration. (2) Double or triple bonds are treated as being equivalent to two or three single bonds, respectively. (3) Generally speaking, only stable organic compounds are taken into consideration. Intermediary compounds, such as Grignard compounds and sodiomalonic esters, and anorganic reactants, such as nitric acid, are therefore not expressed in the reaction symbols.

Examples:

see Volume II, page viii (Interscience Publishers)

Systematic Survey

see page 440

2. Reagents.

A further subdivision, not included in the reaction symbols, is made on the basis of the reagents characteristic of the reaction. The order usually follows that of the periodic system. Reagents made up of several components are arranged according to the element significant for the reaction (e.g., KMnO_4 under Mn, NaClO under Cl). When a constituent of the reagent goes into the products of the reaction, the remainder of the reagent, which acts as a carrier of this constituent, is the criterion for the classification; for example, phosphorus is the carrier in a chlorination with PCl_5 and sodium in a nitrosation with NaNO_2 . A table indicating the sequence of the reagents may be found on page 442.

3. The material between the listings of the reagents is arranged with the simple examples first and the more complicated ones following.

4. When changes in more than one chemical bond occur during a reaction, as, for example, in the formation of a new ring, or if the reaction can be carried out in different ways, these reactions are introduced in several places when necessary. The main entry in such cases is placed usually according to the "principle of the latest position"; the other entries are cross-referenced back to it.

Systematik

Für die Reihenfolge der Methoden gelten folgende Richtlinien:

1. Reaktionszeichen.

Die Einteilung erfolgt zuerst nach den Bindungen, die bei einer Reaktion entstehen. Diese erscheinen im Reaktions-Formelzeichen in Gestalt ihrer beiden Elementsymbole, z. B. die Bindung zwischen Wasserstoff und Stickstoff als HN. Die Reihenfolge der Elemente ist die gleiche wie im Chemischen Zentralblatt und in Beilsteins Handbuch der organischen Chemie: H, O, N, Hal (Halogen), S, Rem (Uebrigere Elemente), C steht an letzter Stelle.

Das «*Prinzip der letzten Stelle*» bestimmt die Reihenfolge der Elementsymbole und ist auch sonst nach Möglichkeit immer angewandt worden.

Die Methoden zur Herstellung einer bestimmten Bindung werden nach ihrer Bildungsweise eingeteilt. Es werden 4 Fälle unterschieden: Aufnahme ($\Downarrow$), Umlagerung ($\curvearrowright$), Austausch ($\leftrightarrow$) und Abgabe ($\Uparrow$).

Die weitere Einteilung ergibt sich aus den Bindungen, die bei der Reaktion gelöst werden. Von den Elementen, die an diesen Bin-

dungen beteiligt sind, werden im allgemeinen bei Aufnahme und Umlagerung zwei, bei Austausch und Abgabe eines in das Reaktionszeichen aufgenommen.

Die Bildung des Reaktionszeichens wird durch folgende vereinfacende Annahmen erleichtert:

1. Die Bindungen für die Registrierung ergeben sich rein formal aus den Strukturformeln, ohne daß auf Reaktionsmechanismen Rücksicht genommen wird.
2. Doppel- und Dreifachbindungen werden 2 bzw. 3 Einfachbindungen gleichgesetzt.
3. Es werden in der Regel nur stabile organische Verbindungen berücksichtigt, Zwischenprodukte, wie z. B. Grignard-Verbindungen, Na-Malonester und anorganische Reaktionspartner, wie z. B. Salpetersäure, werden deshalb nicht zur Bildung des Reaktionszeichens herangezogen.

Beispiele

siehe Band 2, Seite VI

Systematische Uebersicht

siehe Seite 440

2. Hilfsstoffe.

Eine weitere Unterteilung, die im Reaktionszeichen nicht mehr zum Ausdruck kommt, wird nach den für die Reaktion charakteristischen Hilfsstoffen vorgenommen. Ihre Reihenfolge richtet sich im wesentlichen nach dem periodischen System. Hilfsstoffe, die sich aus mehreren Bestandteilen zusammensetzen, werden nach demjenigen eingeteilt, der für die Reaktion verantwortlich ist, z. B. steht KMnO_4 bei Mn, NaClO bei Cl. Geht ein Bestandteil des Hilfsstoffs in das Reaktionsprodukt ein, dann ist der Rest als Träger dieses Bestandteils für die Einordnung maßgebend; das ist z.B. bei einer Chlorierung mit PCl_5 Phosphor, bei einer Nitrosierung mit NaNO_2 Natrium. Eine Tafel der in diesem Band verwendeten Reihenfolge der Hilfsstoffe befindet sich auf Seite 442.

3. Innerhalb dieser Unterteilung sind die einzelnen Referate von einfachen zu komplizierten Beispielen fortschreitend angeordnet.

4. Treten bei einer Reaktion Veränderungen an mehreren Bindungen ein, wie z. B. bei Ringschlüssen, oder kann sie auf verschiedene Art durchgeführt werden, dann wird sie, falls notwendig, an mehreren Stellen eingeordnet. Das Hauptzitat steht in diesen Fällen in der Regel an der letzten Stelle; an den übrigen Stellen befinden sich Hinweise auf dieses.

Contents

	Page
From the Prefaces to the Preceding Volumes	V
Preface to Volume 7	VII
Method of Classification	IX
Reactions	1-358
Subject Index	359-434
Abbreviations	438
Symbols	439
Journal Abbreviations	439
Systematic Survey	440
Additional Reagents	442
Index of Supplementary References	445

Inhalt

	Seite
Aus den Vorworten zu den vorhergehenden Bänden	VI
Vorwort zu Band 7	VIII
Systematik	X
Reaktionen	1-358
Alphabetisches Register	359-434
Deutscher Schlüssel zum Register	435
Abkürzungen	438
Zeichen	439
Zeitschriften-Abkürzungen	439
Systematische Uebersicht	440
Hilfsstoffe	442
Tabelle der Ergänzungs- zitate	445

Formation of H—O Bond

Uptake

Addition to Oxygen and Carbon

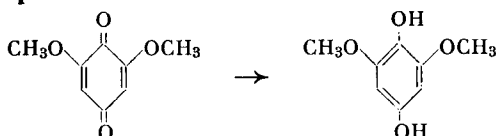
HO ↓ OC

Stannous chloride SnCl_2

Quinols from quinones

←

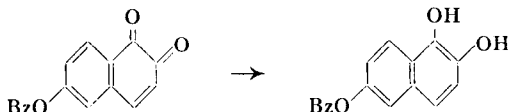
1.



2,6-Dimethoxyquinone reduced with SnCl_2 and dil. $\text{HCl} \rightarrow$ 2,6-dimethoxyhydroquinone. Y: 90%. F. e. s. H. O. Huisman, R. 69, 1133 (1950).

Sulfur dioxide SO_2

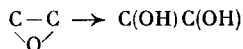
2.



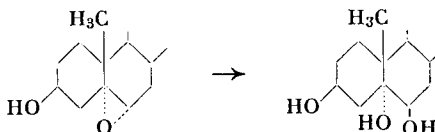
6-Benzoyloxy-1,2-naphthoquinone suspended in water-methanol previously treated with SO_2 , which is then bubbled in slowly with swirling and water cooling for ca. 30 min., finally some hydrosulfite added $\rightarrow$ 6-benzoyloxy-1,2-naphthohydroquinone. Y: 91%. M. Gates, Am. Soc. 72, 228 (1950); s. a. M. Soffer et al., Am. Soc. 72, 3704 (1950).

Periodic acid HIO_4

Glycols from oxido compounds



3.



A soln. of cholesterol α -oxide in hot acetone treated with aq. HIO_4 , and refluxed 0.5 hr. $\rightarrow$ cholestane-3 β ,5 α ,6 β -triol. Y: 94%. F. e. s. L. F. Fieser and S. Rajagopalan, Am. Soc. 71, 3938 (1949).

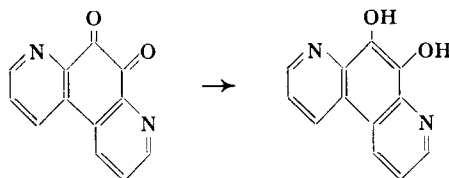
Nickel

Ni

Quinols from quinones

←

4.



A soln. of 4,7-phenanthroline-5,6-quinone (prepn. s. 208) in methanol hydrogenated with Raney-Ni at room temp. → 5,6-dihydroxy-4,7-phenanthroline. Y: 80%. J. Druey and P. Schmidt, *Helv.* 33, 1080 (1950).

Platinum oxide

PtO₂

s. 7, 192

Rearrangement**Hydrogen/Carbon Type**

HO↷HC

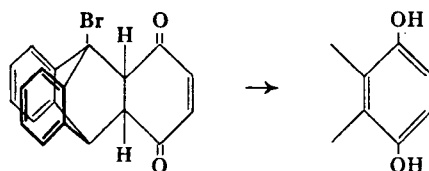
Hydrochloric acid

HCl

Quinols from enediones

←

5.



A mixture of the enedione and glacial acetic acid stirred several hrs. on a steam bath with a few cc. of concd. HCl → 1-bromotriptycene-hydroquinone (startg. m. f. 341). Y: 93%. P. Bartlett et al., *Am. Soc.* 72, 1003 (1950).

Oxygen/Carbon Type

HO↷OC

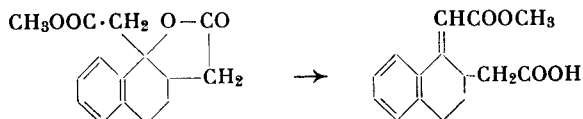
Sodium hydroxide

NaOH

Ethylenecarboxylic acids from lactones

←

6.



1-Hydroxy-1-carbomethoxymethyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalene-2-acetic acid lactone refluxed 1 hr. with 1 equivalent of NaOH in

methanol-water → methyl 2-carboxymethyl-1,2,3,4-tetrahydro-1-naphthylideneacetate. Y: 74%. Also total hydrolysis s. W. E. Bachmann and G. D. Johnson, *Am. Soc.* **71**, 3463 (1949); s. a. D. Kostermans, *R.* **70**, 79 (1951); G. R. Clemo et al., *Soc.* **1951**, 863; cf. J. A. Elvidge, R. P. Linstead, and P. Sims, *Soc.* **1951**, 3386.

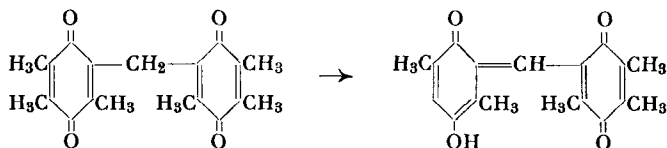
Pyridine

C_5H_5N

Pentad-enols

←

7.



Bis-(2,4,5-trimethylquinonyl)methane dissolved in dry pyridine, and allowed to stand 7 days at room temp. → bis-(2,4,5-trimethylquinonyl)-methane pentad-enol. Y: 65%. L. I. Smith, H. R. Davis, Jr., and A. W. Sogn, *Am. Soc.* **72**, 3651 (1950).

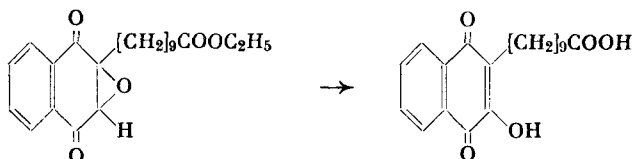
Sulfuric acid

H_2SO_4

Hydroxynaphthoquinones from oxidonaphthoquinones

←

8.



Ethyl ω -(3-hydroxy-1,4-naphthoquinonyl-2)-decanoate oxide slowly stirred into 96% H_2SO_4 cooled to 5° , stirring continued for 30 min. at room temp. until dissolved, poured into ice-acetic acid, and heated 2 hrs. on a steam bath to effect complete hydrolysis → ω -(3-hydroxy-1,4-naphthoquinonyl-2)-decanoic acid. Y: 94%. G. Fawaz and L. F. Fieser, *Am. Soc.* **72**, 996 (1950).

Exchange

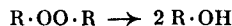
Oxygen ↑

HO↘O

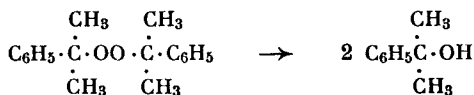
Sodium

Na

Alcohols from peroxides



9.



α -Cumyl peroxide and Na added to abs. ether, and allowed to stand at room temp. for 5 hrs. → α,α -dimethylbenzyl alcohol. Y: ca. 100%. M.

S. Kharasch, A. Fono, and W. Nudenberg, *J. Org. Chem.* 15, 753 (1950).

Carbon †

HOHC

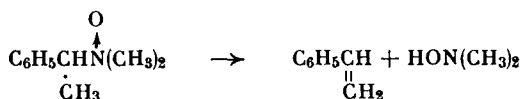
Without additional reagents

w.a.r.

Hydroxylamines from N-oxides

←

10.



N,N-Dimethyl(α -phenylethyl)amine oxide distilled at 5 mm. $\rightarrow$ N,N-dimethylhydroxylamine (Y: 94% as hydrochloride) and styrene (Y: 70%). F. e., with lower yields, s. A. C. Cope, T. T. Foster, and P. H. Towle, *Am. Soc.* 71, 3929 (1949); cf. *Synth. Meth.* 7, 225.

Sodium hydroxide

NaOH

Cleavage of ethers

ROR $\rightarrow$ ROH

s. 6, 11; s. a. E. M. D. Simpson, M. L. Tomlinson, and H. V. Taylor, *Soc.* 1951, 2239

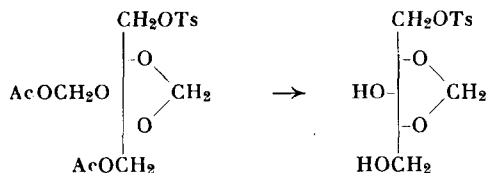
Deacetylation

OAc $\rightarrow$ OH

s. 7, 129

Selective hydrolysis

11.



N aq.-NaOH added to a soln. of 1-tosyl-2,4-methylene-3-acetoxymethyl-5-acetyl-DL-xylitol (prepn. s. 189) in acetone, and allowed to stand 5 hrs. at 20° $\rightarrow$ 1-tosyl-2,4-methylene-DL-xylitol. Y: 92%. R. M. Hann et al., *Am. Soc.* 72, 561 (1950); in methanolic NaOH s. O. T. Schmidt and A. Schach, *A.* 571, 29 (1951).

α -Hydroxyketones from

←

1-acyoxy-1,2-oxido compounds

s. 7, 184

Carboxylic acids from carboxylic acid esters

COOR $\rightarrow$ COOH

Hydroxymethylenecarboxylic acids

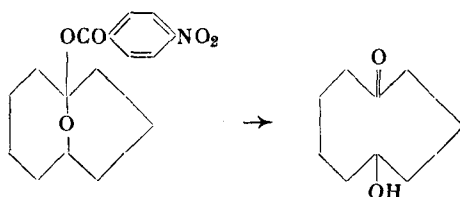
s. 7, 869

Partial hydrolysis

s. 7, 13

Malonic acid monoesters**from malonic acid diesters**s. 5, 6, 87; s. a. G. S. Skinner and R. de V. Huber, *Am. Soc.* 73, 3321 (1951)**Hydroxyketones from lactoesters**

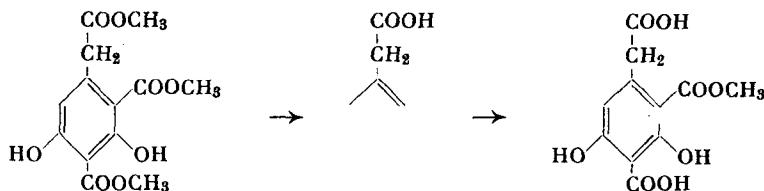
12.



1-Hydroxy-1,5-oxidocyclononane p-nitrobenzoate warmed 75 min. at 50° with NaOH in methanol-water → cyclononan-1-ol-5-one. Y: 74%. R. Criegee and H. Zogel, *B.* 84, 215 (1951).

*Potassium hydroxide/alcohol**KOH***Carboxylic acids from carboxylic acid esters** $\text{COOR} \rightarrow \text{COOH}$ **Partial hydrolysis**

13.



Methyl 3,5-dihydroxy-2,4-dicarbomethoxyphenylacetate boiled 2-3 min. with methanolic KOH → 3,5-dihydroxy-2,4-dicarbomethoxyphenylacetic acid (Y: 87%) dissolved in hot aq. 40% NaOH, heated 1 min. at 95°, then cooled rapidly → 3,5-dihydroxy-2-carbomethoxy-4-carboxyphenylacetic acid (Y: 84%). W. Theilacker and W. Schmid, *A.* 570, 15 (1950).