

WILHELM TREIBS und ROLF SCHÖLLNER

## Über die Autoxydation von Cyclohexyl- und Cyclohexyliden-phenyl-methanen<sup>1)</sup>

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Leipzig

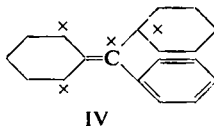
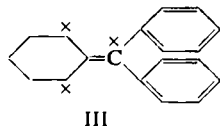
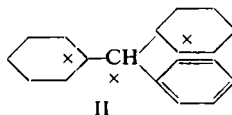
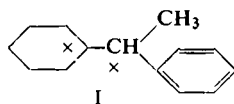
(Eingegangen am 16. Juni 1958)

Bei der Autoxydation von Cyclohexyl- und Cyclohexyliden-phenyl-methanen erfolgt der Sauerstoffangriff an den tertiären Wasserstoffatomen zu Hydroperoxyden, die durch ihre Reduktions- und sauren Spaltprodukte charakterisiert werden, bzw. an den Doppelbindungen zu Epoxyden.

Bekanntlich werden Kohlenwasserstoffe durch molekularen Sauerstoff bevorzugt an tertiären C-Atomen und an Methylengruppen, die durch benachbarte Doppelbindungen, Carbonyl- und Arylgruppen aktiviert sind, zu Hydroperoxyden oxydiert. W. TREIBS<sup>2)</sup> erhielt erstmalig aus Caryophyllen durch Autoxydation an einer Doppelbindung ein Epoxyd.

Sind in größeren Molekülen mehrere Stellen sauerstoffaktiv, dann bietet die Reindarstellung der primären Autoxydationsprodukte nach den gebräuchlichen Methoden häufig unüberwindliche Schwierigkeiten. Wie gezeigt werden wird, gestatten in diesem Falle Umwandlungsprodukte der primären Peroxyde einen Rückschluß auf die Konstitution der letzteren. So kann man tertiäre Hydroperoxygruppen zu tertiären Hydroxygruppen reduzieren und Autoxydationsprodukte mit tertiären Hydroperoxygruppen, benachbart zum aromatischen Kern, nach HOCK durch Mineralsäuren in Keton und Phenol spalten.

Unter Benutzung dieser Umwandlungsmethoden gelang es, an den vier Cyclohexyl- und Cyclohexyliden-phenyl-methanen I–IV mit mehreren reaktionsfähigen Molekülstellen (in den Formeln angekreuzt) den Ort des Sauerstoffangriffs festzustellen.



Die Autoxydationsgeschwindigkeit nahm in der Reihenfolge III > IV > I > II ab.

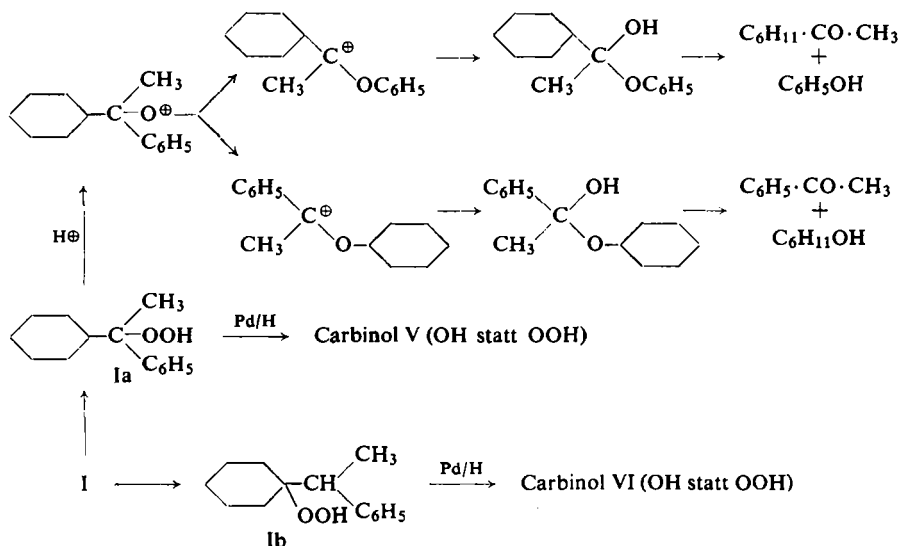
<sup>1)</sup> Diplomarb. R. SCHÖLLNER, Univ. Leipzig 1956.

<sup>2)</sup> W. TREIBS, Chem. Ber. 80, 56 [1947].

*Methyl-cyclohexyl-phenyl-methan (I) mit 2 aktiven tertiären Kohlenstoffatomen*

Die beste Autoxydationstemperatur ohne Verdünnungsmittel und Katalysator lag bei 75°. Höhere Temperaturen begünstigten Sekundärreaktionen. Emulgierung und UV-Bestrahlung wirkten sich ungünstig aus. Der maximal erreichbare Peroxyd-gehalt betrug 7–8 %, der durch Kurzwegdestillation auf 15 bis 17 %, durch Chromatographie über Silicagel auf 25 bis 30 % gesteigert werden konnte.

Vorsichtige Hydrierung des angereicherten Autoxydationsproduktes, gefolgt von Hochvakuumdestillationen, lieferte neben unverändertem Ausgangsprodukt die beiden tertiären Carbinole V und VI, die im Verhältnis 2:1 vorlagen, sowie ein durch Sekundärreaktion entstandenes Epoxy-carbinol C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>. Die saure Spaltung nach Hock ergab Acetophenon, Hexahydroacetophenon, Cyclohexanol und Phenol. Der Sauerstoffangriff war also an beiden aktiven Stellen erfolgt, und die gefundenen Spaltprodukte entstanden, indem nicht ausschließlich die Phenylgruppe, sondern im geringen Umfange auch die Cyclohexylgruppe an das intermediär anzunehmende Sauerstoffkation wanderte.

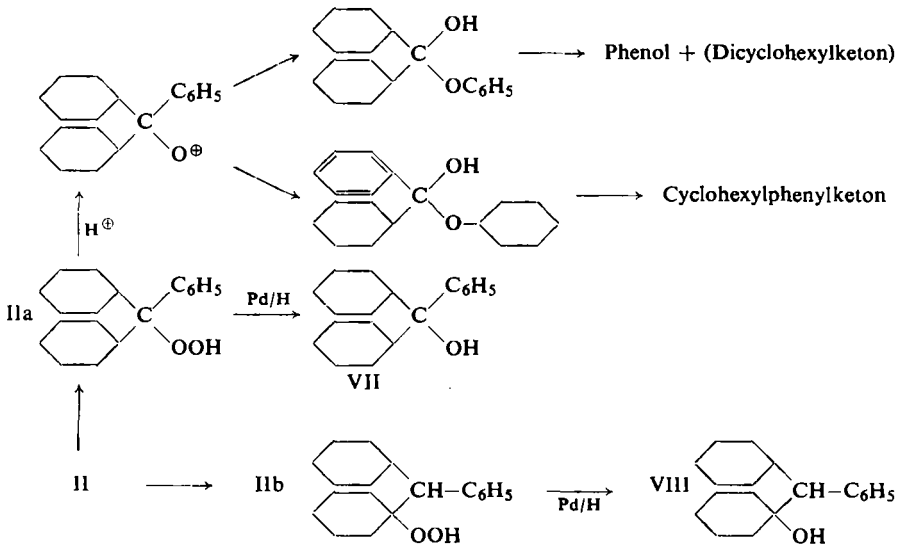


*Dicyclohexyl-phenyl-methan (II)*

mit 3, davon 2 gleichwertigen tertiären Kohlenstoffatomen

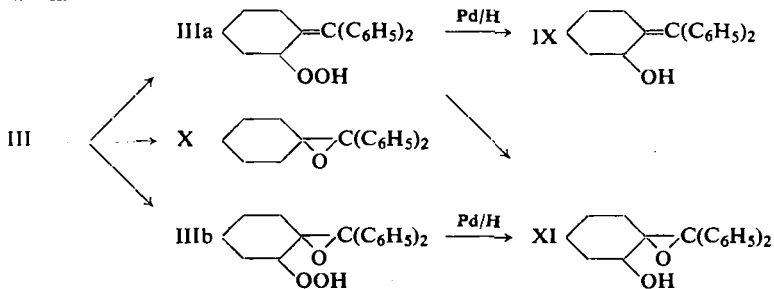
Die Autoxydation verlief äußerst langsam und führte nach 120 Stdn. bei 80° zu einem Peroxyd-gehalt von 8–10 %. Während alle Aufarbeitungsmethoden, auch die Kurzwegdestillation und Chromatographie, versagten, gelang eine Anreicherung durch Verteilung des Autoxydationsproduktes zwischen Petroläther und 90-proz. Methanol. Durch Hydrieren und folgende Hochvakuumdestillation wurde neben gesättigten Kohlenwasserstoffen ein Gemisch zweier isomerer Carbinole VII und VIII erhalten. Die saure Spaltung nach Hock ergab hauptsächlich Cyclohexyl-phenylketon und Phenol.

Die Autoxydation verläuft also an 3 aktiven tertiären C-Atomen nach folgendem Schema:



*Cyclohexyliden-diphenyl-methan (III) mit wasserstoff-freier Doppelbindung und 2 durch diese aktivierte Methylengruppen*

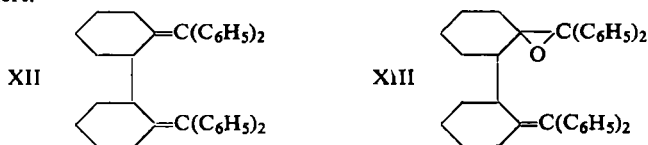
Im Gegensatz zu I und II nahm III schnell Sauerstoff auf, so daß bereits nach 15 Stdn. bei  $80^\circ$  eine Peroxydkonzentration von 20–25 % erreicht war, die bei längerer Dauer der Autoxydation unter Verfärbung schnell abnahm. Der Angriff erfolgt an und neben der Doppelbindung. Durch vorsichtige Hydrierung und folgende Hochvakuumdestillation werden der Alkohol IX, ein Epoxyd X und ein Hydroxyepoxyd XI erhalten.



XI kann sich auch aus IIIa, wie uns Herr CRIGEE mitteilte, direkt durch eine intramolekulare Oxydoreduktion bilden.

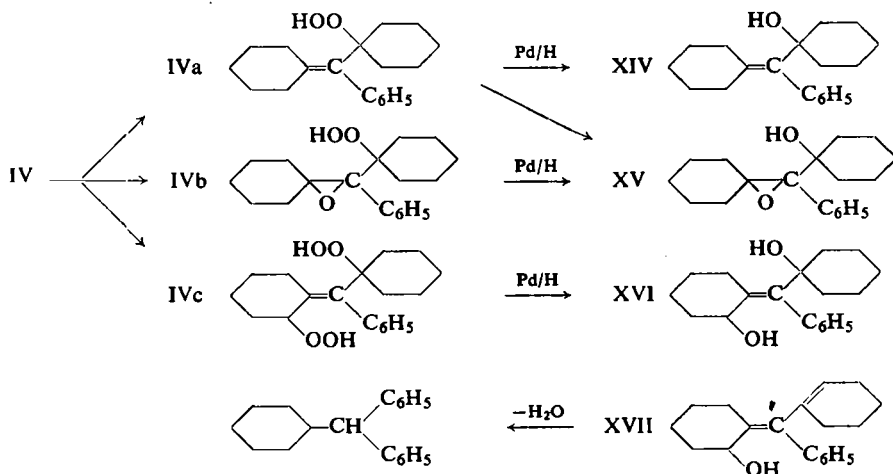
Bei 50stdg. Autoxydation, wobei sich viel Benzophenon bildet, und folgender Hydrierung wächst die Ausbeute an Hydroxyepoxyd XI, dessen Muttersubstanz durch Sauerstoffangriff an beiden aktiven Molekülstellen entstanden ist. Daneben wurden 2 durch radikalische Dimerisierung entstandene kristallisierte Autoxydations-

produkte, das 2,2'-Bis-diphenylmethylen-bicyclohexyl (XII) und sein Monoepoxyd (XIII) isoliert.



*Cyclohexyl-cyclohexyliden-phenyl-methan (IV) mit wasserstoff-freier Doppelbindung, dazu benachbart ein tertiäres C-Atom und 2-Methylengruppen*

Die Autoxydation von IV erfolgte schneller als die von I und II, aber etwas langsamer als die von III. Bei 80° wurde nach 90 Stdn. ein Peroxydgehalt von 17 % festgestellt. Eine Anreicherung wurde nur durch Verteilung zwischen 90-proz. Methanol und Petroläther und folgender Chromatographie über Silicagel erreicht. Nach vorsichtiger Hydrierung dieses angereicherten Produktes wurden durch Hochvakuumdestillation ein tertiärer Alkohol XIV, ein Hydroxyepoxyd XV und ein Glykol XVI isoliert. XVI spaltet bereits bei der Hochvakuumdestillation sein tertiäres Hydroxyl als Wasser ab zum sekundären Alkohol XVII, der sich seinerseits durch  $\text{ZnCl}_2$  leicht zum Cyclohexyl-diphenyl-methan dehydratisieren ließ.



Die Cyclohexylidenverbindungen III und IV nehmen also viel bereitwilliger Sauerstoff auf, wobei der Doppelbindung benachbarte tertiäre C-Atome am reaktionsfähigsten sind. Überraschend ist die leichte Epoxydierung der H-freien Doppelbindung, wobei zwei Reaktionen in Betracht gezogen werden müssen. Entweder es findet ein direkter Angriff der Doppelbindung durch den molaren Sauerstoff statt, oder ein Hydroperoxymolekül gibt analog wie bei der Oxydation nach PRILESCHAJEW seinen aktiven Sauerstoff an die Doppelbindung eines anderen oder des eigenen Moleküls ab.

Durch Untersuchung stabiler sekundärer Abwandlungsprodukte ist es also möglich, kompliziertere Autoxydationsprozesse in ihren Primärstadien aufzuklären.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Methyl-cyclohexyl-phenyl-methan (I)* wurde aus Acetophenon und Cyclohexylmagnesiumchlorid, anschließende Wasserabspaltung mit Zinkchlorid unter Berücksichtigung der Arbeiten von H. RHEINBOLDT und H. ROLEFF<sup>3)</sup> sowie J. ENGLISH JR., C. A. RUSSELL und F. V. BRUTCHER<sup>4)</sup> und folgende Hydrierung im Autoklaven in Gegenwart von Raney-Nickel bei 120 at Anfangsdruck und 150° dargestellt. Sdp.<sub>26</sub> 144°; Sdp.<sub>1,5</sub> 86°;  $n_D^{20}$ : 1.5234; 1.5242<sup>5,6,7)</sup>. 150 g *I* wurden bei 70–75° durch eine Fritte mit reinem Sauerstoff begast. Nach 250 Stdn. waren 7–8 % Peroxyd entstanden (Bestimmung mit Acetanhydrid und KJ oder mit Eisessig, CO<sub>2</sub> und KJ).

Aktiver Wasserstoff nach Zerewitinoff: 13 %.

Das Autoxydationsgemisch wurde über eine Dünnschichtapparatur nach KRELL unter Einstellung der Kerzentemperatur von 90° bei 0.5 Torr destilliert. Das Destillat bestand aus unverändertem *I*, Acetophenon und Phenol, letztere beide als Spaltprodukte der Autoxydation. Der Rückstand (Peroxydgehalt 15 %, aktiver Wasserstoff nach Zerewitinoff 31 %) wurde durch Verteilung zwischen Petroläther und 90-proz. Methanol angereichert. Der restliche Kohlenwasserstoff wurde durch Chromatographie an Silicagel (Korngröße 0.2–0.4 mm) abgetrennt. Peroxydgehalt 32 %, aktiver Wasserstoff nach Zerewitinoff 89 % (bez. auf V).

40 g dieses Anreicherungsproduktes wurden in Äther mit 200 mg 10-proz. Pd-Tierkohle in der Schüttelente bei Zimmertemperatur bis zur Aufnahme von 450 ccm Wasserstoff hydriert. Durch mehrmalige fraktionierte Destillation des Ätherrückstandes wurden drei Hauptfraktionen erhalten.

1. *Methyl-[1-hydroxy-cyclohexyl-(1)]-phenyl-methan (VI)* als farbloses, viskoses Öl vom Sdp.<sub>0,06</sub> 82°;  $n_D^{20}$ : 1.536;  $d_4^{20}$ : 1.027.

C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O (204.3) Ber. C 82.30 H 9.87 Gef. C 81.86 H 9.41

Aktiver Wasserstoff nach Zerewitinoff: 93.8 %.

Gibt mit Chromsäure-anhydrid in Benzol einen beständigen gelbroten Chromsäureester.

2. *Methyl-cyclohexyl-phenyl-carbinol (V)* vom Sdp.<sub>0,05</sub> 85–86°;  $n_D^{20}$ : 1.5426 (Lit.<sup>8)</sup>; Sdp.<sub>20</sub> 168°;  $n_D^{20}$ : 1.543).

Aktiver Wasserstoff nach Zerewitinoff: 98.2 %.

3. *Epoxy-carbinol C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>*: Die Reinigung erfolgte durch Chromatographie an Aluminiumoxyd der Aktivitätsstufe II; Einschlämmung mit Petroläther der Fraktion 35–50°, die erste Eluierung mit Äther/Petroläthergemisch im Verhältnis 1:1, die zweite Eluierung mit absol. Äthanol. Das Produkt der zweiten Eluierung wurde nochmals mit Äther chromatographiert. Die bei Zimmertemperatur erstarrende, schwach gelbbraune Flüssigkeit gibt einen gelben Chromsäureester. Die Probe mit Reagenz nach Denigès ist positiv.

C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> (218.3) Ber. C 77.03 H 8.31 Gef. C 76.52 H 8.44

Aktiver Wasserstoff nach Zerewitinoff: 102.3 %;  $n_D^{20}$ : 1.536.

*Nachweis der Epoxygruppe*: Zu 25 mg, in 1 ccm Eisessig gelöst, wurden 0.5 ccm 0.02-proz. HClO<sub>4</sub>-Lösung gegeben. Nach 10 Min. langem Schütteln bei Zimmertemperatur wurden

<sup>3)</sup> J. prakt. Chem. **109**, 175 [1925]. <sup>4)</sup> J. Amer. chem. Soc. **72**, 1653 [1950].

<sup>5)</sup> E. D. VENUS-DANILOWA und A. I. BOLSCHUCHIN, Chem. J. Ser. A, J. allg. Chem. (russ.) **7** (69), 2823 [1937], zit. nach C. **1938** II, 3392.

<sup>6)</sup> H. A. SMITH, D. M. ALDERMAN, C. D. SHACKLETT und C. M. WELCH, J. Amer. chem. Soc. **71**, 3773 [1949].

<sup>7)</sup> P. SABATIER und M. MURAT, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **154**, 1773 [1912].

<sup>8)</sup> P. SABATIER und A. MAILHE, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **139**, 343 [1904].

0.5 g Bleitetraacetat zugefügt und 2 Stdn. bei 50–60° aufbewahrt. Nach Zusatz von 10 ccm Wasser und wenig Äther wurde der Ätherauszug mit Oxalsäurelösung zur Zerstörung von überschüss. Bleitetraacetat geschüttelt, neutralisiert und getrocknet. Der Ätherrückstand in aldehydfreiem Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 2,4-Dinitro-phenylhydrazin nach BAUER und MOLL<sup>9)</sup> geprüft, bewies ein Ketongemisch.

*Saure Spaltung des Hydroperoxydgemisches*<sup>10)</sup>: Die Lösung von 5 g angereichertem 25-proz. Hydroperoxyd in 30 ccm Eisessig wurde mit 0.02 g einer 10-proz. HClO<sub>4</sub>-Lösung, gelöst in 5 ccm Eisessig, langsam unter Rühren bei einer Innentemperatur von 25° versetzt. Nach 2stdg. Stehenlassen wurde aufgearbeitet. Der Vorlauf der Destillation wurde auf Spaltprodukte untersucht.

*Acetophenon* und *Hexahydroacetophenon* wurden durch die 2,4-Dinitrophenylhydrazone vom Schmp. 247° und Schmp. 139°<sup>11)</sup>, *Cyclohexanol* durch das 3,5-Dinitrobenzoylderivat vom Schmp. 112°<sup>11)</sup> und *Phenol* als Tribromderivat vom Schmp. 93° nachgewiesen. Die saure Spaltung nach HOCK<sup>12)</sup> mit 25-proz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> führte zu gleichem Resultat.

*Dicyclohexyl-phenyl-methan (II)*: Benzoesäure-äthylester wurde mit Cyclohexylmagnesiumchlorid und Wasserabspaltung mit Zinkchlorid bei 150–180° dargestellt; bei höherer Temperatur (250°) bildete sich Cyclohexylden-phenyl-methan und Cyclohexen, wobei letzteres laufend abdestillierte. Die Hydrierung erfolgte im Autoklaven bei 120 at Anfangsdruck und einer Reaktionstemperatur bei 150° in Gegenwart von Raney-Nickel. Sdp.<sub>20</sub> 207°; Sdp.<sub>14</sub> 196–197° (Lit.<sup>13)</sup>; Sdp.<sub>20</sub> 210–212°;  $n_D^{20}$ : 1.5394.

200 g II ergaben nach 120stdg. Begasung bei 80° eine Peroxydkonzentration von 8–10 %. Die Anreicherung erfolgte mit 90-proz. Methanol und anschließender Chromatographie an Silicagel, die Hydrierung mit Pd-Tierkohle wie oben beschrieben. Aus dem Hydrierungsprodukt wurde durch mehrmalige fraktionierte Destillation das Gemisch der Carbinole VII und VIII vom Sdp.<sub>0,09</sub> 134–139°,  $n_D^{25}$ : 1.5445, erhalten. (Durch Grignardierung dargestelltes Dicyclohexyl-phenyl-carbinol: Sdp.<sub>0,02</sub> 120°;  $n_D^{25}$ : 1.5310;  $n_D^{25}$ : 1.5465.) Probe mit Reagenz nach Denigès: positiv.

C<sub>19</sub>H<sub>28</sub>O (272.4) Ber. C 83.77 H 10.36 Gef. C 84.10 H 10.36

Aktiver Wasserstoff nach Zerewitinoff: 95.1 %.

Gibt mit Chromsäure-anhydrid in Benzol einen beständigen gelben Chromsäureester.

Bei der Destillation verblieb großer sauerstoffreicherer, unter Wasserabspaltung weiter destillierbarer Rückstand. Die saure Spaltung des Hydroperoxydgemisches ergab *Cyclohexyl-phenyl-keton* (Semicarbazon, Schmp. 168°) und *Phenol* (Tribromderivat vom Schmp. 93°).

*Cyclohexylden-diphenyl-methan (III)* aus Hexahydrobenzoesäure-äthylester mit Phenylmagnesiumbromid und anschließender Wasserabspaltung mit Eisessig. Die Hexahydrobenzoesäure vom Schmp. 84° wurde aus Cyclohexylmagnesiumchlorid mit CO<sub>2</sub> gewonnen.

III wurde anfangs bei 85°, später bei 80° durch eine Fritte mit reinem Sauerstoff begast. Nach 15 Stdn. waren bei einem Ansatz von 150 g 25 % Peroxyd entstanden (Titration mit KJ in Eisessig). Nach Verteilung zwischen Petroläther (Sdp. 75–90°) und 90-proz. Methanol wurde eine Hydroperoxyd-Konzentration von 44 % ermittelt.

<sup>9)</sup> K. H. BAUER und H. MOLL, Die organische Analyse, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig KG, 3. Aufl., Leipzig 1954, S. 218.

<sup>10)</sup> M. S. KHARASH, A. FONO und W. NUDENBERG, J. org. Chemistry 15, 748 [1950].

<sup>11)</sup> Organic Reagents for Organic Analysis, Verlag Hopkin & Williams Ltd., England 1950, 2. Aufl.

<sup>12)</sup> H. HOCK und S. LANG, Ber. dtsh. chem. Ges. 77, 257 [1944].

<sup>13)</sup> M. M. GODCHOT, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 147, 1058 [1908].

20 g Anreicherungsprodukt wurden in einer Schüttelente in 100 ccm absol. Äther mit 200 mg Pd-Tierkohle bei Zimmertemperatur bis zur Aufnahme von 550 ccm Wasserstoff hydriert, der Äherrückstand i. Hochvak. fraktioniert.

*α,α-Diphenyl-α'-α'-pentamethylen-äthylenoxyd (X)*: Nach einem Vorlauf von unverändertem Olefin ging bei 155–170°/0.13 Torr eine uneinheitliche Fraktion über, die durch Destillation nicht zerlegbar war. Die Auftrennung gelang durch Chromatographie an Aluminiumoxyd der Aktivitätsstufe II mit Petroläther (30–50°)/Äthergemisch im Verhältnis 1:1. Nach mehrmaliger Chromatographie der jeweils ersten Eluierungsfraction kristallisierte das *Epoxyd X* aus. Schmp. 123°<sup>14)</sup>.

Aktiver Wasserstoff nach Zerewitinoff: negativ.

Die Epoxydspaltung (s. oben) ergab ein Ketongemisch.

*[2-Hydroxy-cyclohexylden-(1)]-diphenyl-methan (IX)*: Die zweite Eluierung erfolgte mit absol. Äther. *IX* wurde durch mehrmaliges Chromatographieren als eine bei Zimmertemperatur erstarrte, schwach gelbgrüne Flüssigkeit erhalten.  $n_D^{20}$ : 1.581.

$C_{19}H_{20}O$  (264.4) Ber. C 86.32 H 7.63 Gef. C 86.54 H 7.75

Aktiver Wasserstoff nach Zerewitinoff: 102.4 %.

Die Substanz gibt mit Chromsäure-anhydrid in Benzol keinen Chromsäureester, die Bromanlagerung in Eisessig war positiv, die Oximtitration negativ.

Die dritte Eluierung mit absol. Alkohol ergab ein Gemisch sauerstoffreicherer Produkte.

*α,α-Diphenyl-α'-α'-[α-hydroxy-pentamethylen]-äthylenoxyd (XI)*: Bei 50stdg. Autoxydation von III sank der Peroxydgehalt auf 5 % und weniger ab. Nach Anreicherung der sauerstoffhaltigen Produkte, wie oben beschrieben, Hydrierung und fraktionierter Destillation erhielt man neben *Benzophenon*, unverändertes *Olefin III*, *Epoxyd X*, *Alkohol IX* und das *Hydroxyepoxyd XI* als eine bei Zimmertemperatur vollständig erstarrte, schwach gelbbraune Flüssigkeit, die keinen Chromsäureester gibt, vom Sdp.<sub>0,03</sub> 166°;  $n_D^{20}$ : 1.5775. Epoxyd-Nachweis: positiv.

$C_{19}H_{20}O_2$  (280.3) Ber. C 81.39 H 7.19 Gef. C 81.85 H 7.57

Aktiver Wasserstoff nach Zerewitinoff: 95.6 %.

Bei der Wiedergewinnung von III aus den Autoxydationsrückständen nach der Verteilung zwischen Petroläther und 90-proz. Methanol wurde beim Umkristallisieren aus Methanol eine geringe Menge eines sehr schwer löslichen Produktes erhalten, das uneinheitlich zwischen 250–260° schmolz und ein Mol.-Gew. von 480 besaß (Gefrierpunktserniedrigung in Benzol).

Durch fraktionierte Kristallisation aus Cyclohexan wurde die Substanz in 2 Verbindungen aufgetrennt:

*2,2'-Bis-diphenylmethylen-bicyclohexyl (XII)*, ein in Cyclohexan lösliches weißes amorphes Pulver vom Schmp. 272–273°.

$C_{38}H_{38}$  (494.7) Ber. C 92.26 H 7.74 Gef. C 91.63 H 7.74

*Monoepoxyd von XII (XIII)*, ein in Cyclohexan schwerer lösliches amorphes Pulver vom Schmp. 276–277°. Epoxyd-Nachweis: positiv.

$C_{38}H_{38}O$  (510.7) Ber. C 89.37 H 7.50 Gef. C 90.18 H 7.59

*Cyclohexyl-cyclohexylden-phenyl-methan (IV)*, Sdp.<sub>1.5</sub> 154°;  $n_D^{20}$ : 1.551 (Lit.<sup>13)</sup>;  $n_D^{19}$ : 1.550; Sdp.<sub>10</sub> 180°: Die Begasung von 250 g *IV* bei 75° wurde nach 90 Stdn. bei einem Peroxyd-gehalt von 16–17 % abgebrochen. Nach Anreicherung mit 90-proz. Methanol ergab sich ein 28-proz. Hydroperoxyd-gehalt. Durch Chromatographie an Silicagel wurden 45 % Hydro-

<sup>14)</sup> C. HELL und O. SCHAAL, Ber. dtsh. chem. Ges. 40, 4166 [1907].

peroxydgehalt erreicht. Das Carbinol-Gemisch, erhalten durch Reduktion mit Pd-Tierkohle als Katalysator, wurde destilliert.

*[1-Hydroxy-cyclohexyl-(1)]-cyclohexyliden-phenyl-methan (XIV)*: Nach einem Vorlauf von IV ging XIV über, welches bei der Destillation leicht Wasser abgibt; selbst bei 1 Torr ist die Abspaltung noch nachweisbar. Sdp.<sub>0,04</sub> 145°;  $n_D^{20}$ : 1.563.

$C_{19}H_{26}O$  (270.4) Ber. C 84.39 H 9.69 Gef. C 84.38 H 9.67

Aktiver Wasserstoff nach Zerewitinoff: 98.1 %.

Gibt mit Chromsäure-anhydrid in Benzol einen beständigen gelbroten Chromsäureester.

*$\alpha$ -[1-Hydroxy-cyclohexyl-(1)]- $\alpha$ -phenyl- $\alpha'$ - $\alpha'$ -pentamethylen-äthylenoxyd (XV)* ist bei Zimmertemperatur eine völlig erstarrte, schwach gelbe Flüssigkeit. Sdp.<sub>0,04</sub> 166°;  $n_D^{20}$ : 1.546. Probe mit Reagenz nach Denigès: positiv.

Mit Chromsäure-anhydrid in Benzol gibt XV einen sehr beständigen rotbraunen Chromsäureester. Der Epoxyd-Nachweis ist positiv.

$C_{19}H_{26}O_2$  (286.4) Ber. C 79.67 H 9.15 Gef. C 79.62 H 8.73

Aktiver Wasserstoff nach Zerewitinoff, berechnet auf eine OH-Gruppe: 92.5 %.

*[2-Hydroxy-cyclohexyliden-(1)]-phenyl- $[\Delta^1$ -cyclohexenyl]-(1)-methan (XVII)*: Bei 0.05 Torr und 170–190° destillierte unter Crackung eine weitere Fraktion, die bei nochmaliger Destillation bei 0.04 Torr und 149° ( $n_D^{20}$ : 1.550) überging und keinen Chromsäureester gab.

$C_{19}H_{24}O$  (268.4) Ber. C 85.02 H 9.01 Gef. C 84.25 H 8.75

Aktiver Wasserstoff nach Zerewitinoff: 96 %.

*H<sub>2</sub>O-Abspaltung mit Zinkchlorid*: 1 g XVII, gelöst in wenig Äther, wurde mit 250 mg Zinkchlorid gut durchmischt und im Ölbad 1 Stde. auf 120° erhitzt. Das Gemisch wurde danach in wenig Äther gelöst und sofort auf die Säule mit Aluminiumoxyd der Aktivitätsstufe I gegeben und mit Äther eluiert. Nach 2-maliger Chromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit Petroläther (30–50°) kam es zur Kristallisation. Schmp. 59°.

Bromanlagerung in Eisessig fand nicht statt.

Der Misch-Schmp. mit *Cyclohexyl-diphenyl-methan* zeigte keine Depression.