

Mitteilung aus dem Pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität
Graz

Über die Kondensation tert. alicyclischer Chlorverbindungen mit Phenol

Von Alois Zinke, Franz Hanus und Erich Ziegler

(Eingegangen am 29. Juni 1940)

Dipenta-dihydrochlorid läßt sich in Gegenwart von geringen Mengen Aluminium- oder Zinkchlorid mit Phenol zu einem harzartigen Produkt kondensieren, aus dem sich durch Anrühren mit Benzol oder Methylenchlorid reines krystallisiertes 1,8-p,p'-Dioxydiphenyl-menthan (I) in verhältnismäßig guter Ausbeute gewinnen läßt¹⁾. In der vorliegenden Mitteilung berichten wir über analoge Versuche mit einigen anderen alicyclischen tert. Chlorverbindungen.

Aus dem Cyclohexanon entsteht, wie O. Wallach²⁾ gezeigt hat, durch Einleiten von Chlorwasserstoff ein Chlorcyclohexyl-cyclohexanon, für welches die beiden Formeln II und III, die beide ein tert. Chloratom enthalten, in Frage kommen. Die mit dieser Verbindung ausgeführten Kondensationsversuche mit Phenol brachten ein unerwartetes Ergebnis. Sowohl mit Aluminiumchlorid, wie auch in Gegenwart von Zinkchlorid mit oder ohne Verdünnungsmittel entsteht aus dem Chlorcyclohexyl-cyclohexanon bei der Kondensation mit Phenol neben einem Harz das schon bekannte p,p'-Dioxy-diphenyl-1,1-cyclohexan³⁾ (IV). Besonders gute Ausbeuten dieser Verbindung werden mit Zinkchlorid erhalten, Aluminiumchlorid dagegen wirkt stärker verharzend. Diese Verbindung kann nur entstehen, wenn bei der

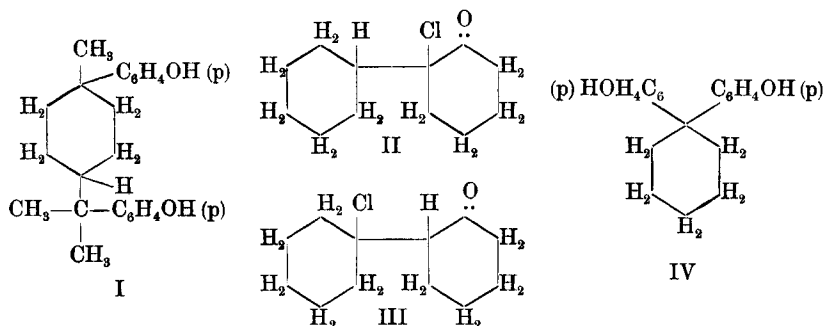
¹⁾ A. Zinke, H. Hönel u. Mitarbeiter, J. prakt. Chem. [2] 156, 97 (1940).

²⁾ O. Wallach, Ber. dtsh. chem. Ges. 40, 70 (1907).

³⁾ J. Schmidlin u. R. Lang, Ber. dtsh. chem. Ges. 43, 2819 (1910).

Kondensation mit Phenol eine Spaltung des Cyclohexyl-cyclohexanon-Komplexes eintritt. Die starke Entwicklung von Chlorwasserstoff während der Reaktion rechtfertigt wohl die Annahme, daß zunächst das Chloratom in Reaktion tritt und nachträglich die Spaltung unter Ersatz des Cyclohexanonrestes durch Phenol erfolgt. Der Verlauf der Reaktion kann somit wohl besser mit Formel III in Einklang gebracht werden. Die leichte Abspaltbarkeit des Cyclohexanonrestes ist möglicherweise durch die β -Stellung des Carbonyls zum Phenolrest bedingt und erinnert vielleicht an die bei manchen Reaktionen sich zeigende Brüchigkeit der Kohlenstoffkette zwischen den α - und β -C-Atomen bei β -Diketonen und β -Ketocarbonsäuren.

Auch das Chloradditionsprodukt des Cyclohexyliden-cyclohexanons reagiert in analoger Weise und liefert bei der Kondensation mit Phenol in Gegenwart geringer Mengen Zinkchlorid in guter Ausbeute p,p'-Dioxydiphenyl-1,1-cyclohexan (IV).

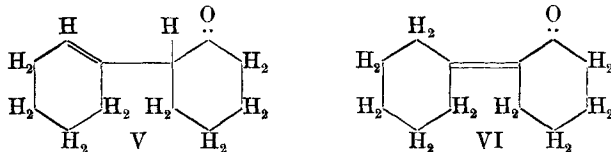


Daß bei diesen Kondensationsreaktionen zunächst ein Chloratom in Reaktion tritt, geht auch aus den Versuchen hervor, die wir mit dem Cyclohexyliden-cyclohexanon ausführten. Diese Verbindung gibt nur bei Anwendung von Aluminiumchlorid als Kondensationsmittel mit Phenol geringe Mengen p,p'-Dioxydiphenyl-1,1-cyclohexan (IV). Die Cyclohexylidenverbindung bleibt fast unverändert (mit Zinkchlorid als Kondensationsmittel) oder wird zum Teil verharzt (bei Anwendung von Aluminiumchlorid).

Für die von O. Wallach^{2,4)} aus dem Chlorcyclohexylcyclohexanon durch Abspaltung von Chlorwasserstoff dar-

⁴⁾ O. Wallach, Liebigs Ann. Chem. 381, 96 (1911).

gestellte Verbindung sind die Formeln V oder VI möglich. J. v. Braun und H. Ritter⁵⁾ halten die Formel VI für zutreffend. Eine Stütze für diese Auffassung erblicken wir in der Tatsache, daß auch, wie oben ausgeführt, das Chloradditionsprodukt dieser Verbindung bei der Kondensation mit Phenol in guter Ausbeute p,p'-Dioxydiphenyl-1,1-cyclohexan (IV) liefert. Aus dem Chloranlagerungsprodukt von V wäre die Entstehung von IV weniger leicht erklärlich.



Um die Annahme zu prüfen, ob die Bildung des p,p'-Dioxydiphenyl-1,1-cyclohexans aus Chlorcyclohexyl-cyclohexanon tatsächlich mit der Anwesenheit der Carbonylgruppe zusammenhängt, untersuchten wir auch eine Reihe ähnlich gebauter tert. alicyclischer Chlorverbindungen, die aber an Stelle des Cyclohexanonrestes einen aromatischen oder aliphatischen Rest besitzen, auf ihr Verhalten bei der Kondensation mit Phenol in Gegenwart von Aluminiumchlorid. Die Versuche wurden mit folgenden Verbindungen ausgeführt:

- 1-Chlor-1-äthyl-cyclohexan (VII, $x = C_2H_5-$),
- 1-Chlor-1-n-propyl-cyclohexan (VII, $x = C_3H_7-$),
- 1-Chlor-1-iso-butyl-cyclohexan [VII, $x = (CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2-$],
- 1-Chlor-1-iso-amyl-cyclohexan [VII, $x = (CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2-$],
- 1-Chlor-1-benzyl-cyclohexan (VII, $x = C_6H_5 = C_6H_5 \cdot CH_2-$).

Die Ausgangsstoffe gewannen wir über die entsprechenden schon bekannten Alkohole⁶⁾. Die Chlorverbindungen sind mit Ausnahme des 1-Chlor-1-äthyl-cyclohexans⁷⁾ in der Literatur noch nicht beschrieben, man erhält sie aus den entsprechenden Alkoholen durch Einleiten von Chlorwasserstoff.

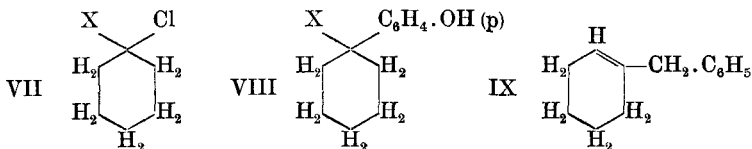
⁵⁾ J. v. Braun u. H. Ritter, Ber. dtsh. chem. Ges. 55, 3799 (1922).

⁶⁾ P. Sabatier u. A. Mailhe, C. 1904, II, 219; K. Signaigo u. P. L. Cramer, C. 1933, II, 2260; O. Wallach, Liebigs Ann. Chem. 360, 50, (1908).

⁷⁾ D. Hurd u. R. N. Jones, C. 1935, I, 387.

Schwierigkeiten bereitete die Reindarstellung der Chloride mit einem aromatischen Rest wie Phenyl oder mit Benzyl in 1-Stellung. Diese Verbindungen zersetzen sich, ähnlich wie das Chlorcyclohexyl-cyclohexanon, bei der Vakuumdestillation unter Abspaltung von Chlorwasserstoff und Bildung ungesättigter Kohlenwasserstoffe. Wir führten deshalb im Falle der Benzylverbindung (VII, $x = C_6H_5 = C_6H_5 \cdot CH_2-CH_2-$) die Kondensation mit dem nicht gereinigten Chlorprodukt aus.

Alle Kondensationsversuche führten zu den erwarteten Phenolverbindungen (VIII). Auch die aus 1-Phenyl-cyclohexanol-(1) und 1-Benzyl-cyclohexanol-(1) dargestellten Kohlenwasserstoffe reagieren in gleicher Weise. Das Phenolkondensationsprodukt aus 1-Phenyl-cyclohexen-(1)^{6,8)} dürfte auch der Formel VIII, $x = C_6H_5$ entsprechen, da anzunehmen ist, daß dieser Kohlenwasserstoff analog dem Styrol⁹⁾ reagiert. Nach den Untersuchungen von K. v. Auwers und W. Treppmann⁸⁾ ist der aus 1-Benzyl-cyclohexanol-(1) durch Wasserstoffabspaltung entstehende Kohlenwasserstoff vorwiegend das 1-Benzyl-cyclohexen-(1) (IX). Das aus dieser Verbindung mit Phenol dargestellte Kondensationsprodukt ist wahrscheinlich das 1-p-Oxyphenyl-1-benzylcyclohexan, denn es ist identisch mit der auf gleichem Wege aus dem nicht gereinigten 1-Chlor-1-benzyl-cyclohexan dargestellten Verbindung.



Das Ergebnis dieser Versuche spricht für die Richtigkeit der Annahme, daß im Falle der Cyclohexanonverbindung (III) die Anwesenheit der Carbonylgruppe die Ursache der Abspaltung des Cyclohexanonrestes unter Ersatz durch einen Phenolrest ist. Ob hierbei auch die Stellung der Carbonylgruppe eine Rolle spielt, soll durch weitere Versuche geprüft werden.

⁶⁾ K. v. Auwers u. W. Treppmann, Ber. dtsch. chem. Ges. 48, 1207 (1915).

⁷⁾ W. Koenigs, Ber. dtsch. chem. Ges. 23, 3144 (1890); W. Koenigs u. R. W. Carl, Ber. dtsch. chem. Ges. 24, 3889 (1891).

Beschreibung der Versuche

Versuche mit Chlorcyclohexyl-cyclohexanon (III)

a) Kondensation mit Phenol unter Anwendung von Aluminiumchlorid ohne Verdünnungsmittel

Das zur Reaktion verwendete Chlorcyclohexyl-cyclohexanon wurde durch Einleiten von getrocknetem Chlorwasserstoff im Überschuß und unter Eiskühlung in Cyclohexanon gewonnen. Der Überschuß an Chlorwasserstoff wurde durch Durchleiten von Luft entfernt, das Reaktionsprodukt erstarrt hierbei zu einem Krystallbrei. Man nimmt in Äther auf, trocknet mit entwässertem Natriumsulfat und entfernt das Lösungsmittel i. V.

43 g des Rückstandes wurden mit 38 g Phenol und 5,4 g Aluminiumchlorid vermischt, die Mischung zunächst 3 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen und dann 7 Stunden auf 50° erwärmt. Nach Beendigung der Chlorwasserstoffentwicklung zersetzt man mit verd. Salzsäure und destilliert mit Wasserdampf. Man kocht den Rückstand mehrmals mit Wasser aus und erhält beim Erkalten der wäßrigen Lösung das p,p'-Dioxydiphenyl-cyclohexan (IV) in weißen Nadeln vom Schmelzpunkt 183,5—186°. Ein weiterer Teil dieser Verbindung kann durch Ausschütteln der ätherischen Lösung des Rückstandes mit Lauge gewonnen werden. Gesamtausbeute 5 g. Der nicht mehr krystallisierbare Anteil des Rückstandes ist ein helles Harz.

Der analoge Versuch mit Ligroin als Verdünnungsmittel lieferte schlechtere Ausbeuten an dem Diphenolkörper.

b) Kondensation mit Phenol unter Anwendung von Zinkchlorid in Benzin

25 g des nach der oben angegebenen Vorschrift dargestellten Chlorcyclohexyl-cyclohexanons löst man in 50 ccm Benzin (Siedegrenzen 96—104°), fügt 17 g Phenol und 0,5 g entwässertes Zinkchlorid zu und läßt unter Feuchtigkeitsabschluß 3 Tage stehen. Nach neuerlicher Zugabe von 0,5 g Zinkchlorid erwärmt man bis zur Beendigung der Chlorwasserstoffentwicklung auf 50°. Man zersetzt das braunrot gefärbte Reaktionsgemisch mit Wasser und unterwirft es einer Wasserdampfdestillation. Das zurückbleibende dunkle Öl erstarrt beim Erkalten. Durch Auskochen des Rückstandes mit viel Wasser erhält man 26 g p,p'-Dioxydiphenyl-cyclohexan. Weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 183,5—186°.

3,920 mg Subst.: 11,53 mg CO₂, 2,60 mg H₂O.

C₁₈H₂₀O₂ Ber. C 80,55 H 7,52 Gef. C 80,21 H 7,42

Die aus dem erhaltenen Reaktionsprodukt auf dem üblichen Wege dargestellte Acetylverbindung krystallisiert aus siedendem Methylalkohol in weißen Plättchen und schmilzt in Übereinstimmung mit den Angaben in der Literatur¹⁰⁾ bei 121,5—122,5°.

Versuche mit Cyclohexyliden-cyclohexanon (VI)

Die Versuche wurden analog den früher geschilderten vorgenommen. Aus 18 g Cyclohexyliden-cyclohexanon (gewonnen durch Destillation des Chlorcyclohexyl-cyclohexanons), 19 g Phenol und 2,7 g Aluminiumchlorid wurden bei der Aufarbeitung erhalten: ein alkaliunlösliches Harz, ungefähr 1 g p, p'-Dioxydiphenyl-cyclohexan, unverändertes Phenol und unverändertes Cyclohexyliden-cyclohexanon.

Verwendet man statt Aluminiumchlorid Zinkchlorid, so tritt kaum eine Reaktion ein, die Ausgangsstoffe werden fast quantitativ zurückgewonnen.

Versuche mit dem Chloranlagerungsprodukt des Cyclohexyliden-cyclohexanons

Man leitet in eine Lösung von 20 g Cyclohexyliden-cyclohexanon in 20 g Benzin (Siedegrenze 96—104°) unter Kühlung mit Eis-Kochsalzmischung Chlor ein. Der Überschuß an Chlor wird durch Evakuieren unter Kühlung entfernt. Zur Kondensation fügt man nun 32 g Phenol und 0,5 g Zinkchlorid zu, läßt 5 Tage stehen und arbeitet wie früher beschrieben auf. Der aus siedendem Wasser krystallisierende Teil des Reaktionsproduktes ist p, p'-Dioxydiphenyl-cyclohexan. Die Ausbeuten sind etwas geringer als die bei der Kondensation von Chlorcyclohexyl-cyclohexanon mit Phenol und Zinkchlorid erhaltenen.

1-p-Oxyphenyl-1-äthyl-cyclohexan (VIII, x = C₂H₅—)

In ein mit Wasser gekühltes Gemisch von 11 g 1-Chlor-1-äthyl-cyclohexan und 7 g Phenol trägt man anteilweise 1 g wasserfreies Aluminiumchlorid ein. Wenn die anfänglich heftige Chlorwasserstoffentwicklung nachgelassen hat, erwärmt man bis zum Aufhören derselben auf 40—50°.

¹⁰⁾ J. v. Braun, Liebigs Ann. Chem. 472, 55 (1929).

Das dunkelrote Reaktionsgemisch wird zur Entfernung des überschüssigen Phenols einer Wasserdampfdestillation unterzogen. Zur Reinigung des schon krystallinen Rohproduktes krystallisiert man aus Tetrachlorkohlenstoff um. Man erhält die neue Verbindung in schwach rosa gefärbten Nadeln, die einen Schmelzpunkt von $111,5^{\circ}$ aufweisen. Die Ausbeute an reiner Substanz beträgt 1 g.

3,977 mg Subst.: 11,99 mg CO_2 und 3,34 mg H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}$ Ber. C 82,29 H 9,87 Gef. C 82,22 H 9,40

1-Chlor-1-n-propyl-cyclohexan (VII, $x = \text{C}_3\text{H}_7$ —)

Diese Verbindung wurde durch Einleiten von getrocknetem Chlorwasserstoff in 14 g 1-n-Propylcyclohexanol-(1) dargestellt. Das Reaktionsprodukt wurde mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet und einer Vakuumdestillation unterworfen. Bei 105° und 19 mm Druck geht das Propylchlorcyclohexan als wasserhelle Flüssigkeit über. Ausbeute 9 g.

4,094 mg Subst.: 3,74 mg AgCl .

$\text{C}_9\text{H}_{17}\text{Cl}$ Ber. Cl 22,08 Gef. Cl 22,60

1-p-Oxyphenyl-1-n-propyl-cyclohexan (VIII, $x = \text{C}_3\text{H}_7$ —)

Reaktionsansatz: 9 g 1-Chlor-1-n-propyl-cyclohexan, 6 g Phenol und 1 g Aluminiumchlorid. Nach Aufhören der Chlorwasserstoffentwicklung zersetzt man das dunkelrot gefärbte Reaktionsgemisch unter Eiskühlung mit verd. Salzsäure, entfernt das überschüssige Phenol durch Wasserdampfdestillation. Der Rückstand, eine dunkelgrüne zähe Masse, wurde einer Vakuumdestillation unterworfen. Das Reaktionsprodukt geht bei 17 mm Druck bei 192 — 195° über. Man reinigt durch 2-malige Destillation i. V. Weiße, wachsähnliche krystalline Masse, Schmp. 63 — 64° Ausbeute 5 g.

3,593 mg Subst.: 10,86 mg CO_2 , 3,22 mg H_2O .

$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}$ Ber. C 82,50 H 10,17 Gef. C 82,43 H 10,03

1-p-Oxyphenyl-isobutyl-cyclohexan (VIII, $x = (\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2$ —)

Das zur Darstellung dieser Verbindung nötige 1-Chlor-1-isobutyl-cyclohexan [VII, $x = (\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2$ —] wurde auf

dem früher angegebenen Wege aus 1-Isobutyl-cyclohexanol-(1) gewonnen. Wasserhelle Flüssigkeit, Sdp. 105⁰/24 mm.

4,333 mg Subst.: 3,47 mg AgCl.

C₁₀H₁₉Cl Ber. Cl 20,30 Gef. Cl 19,87

Reaktionsansatz: 6 g der oben beschriebenen Chlorverbindung, 4 g Phenol und 0,5 g wasserfreies Aluminiumchlorid. Das nach Beendigung der Chlorwasserstoffabspaltung erhaltene dunkelrote Produkt ist eine zähe Flüssigkeit. Die Aufarbeitung erfolgte auf dem früher angegebenen Wege, eine völlige Reinigung mißlang. Durch Destillation über freier Flamme wurde ein zähflüssiges Öl erhalten, daß nach 2 Wochen langem Stehen zu einer wachsähnlichen, teilweise kristallinen Masse erstarrte.

1-p-Oxyphenyl-1-isoamyl-cyclohexan

[VIII, x = (CH₃)₂.CH.CH₂.CH₂—]

Das zur Darstellung dieser Verbindung nötige Chlorderivat [VII, x = (CH₃)₂.CH.CH₂.CH₂—] wurde aus 1-Isoamyl-cyclohexanol-(1) gewonnen. Leicht bewegliche, wasserhelle Flüssigkeit, Sdp. 106/17 mm.

4,713 mg Subst.: 3,57 mg AgCl.

C₁₁H₂₁Cl Ber. Cl 18,79 Gef. Cl 18,74

Reaktionsansatz: 10 g der oben beschriebenen Chlorverbindung, 5,5 g Phenol und 1 g feingepulvertes wasserfreies Aluminiumchlorid. Das Reaktionsprodukt wurde zunächst mit Wasserdampf behandelt und der braungelbe Rückstand 3-mal einer Vakuumdestillation unterworfen. Man erhält die neue Verbindung als weißen, wachsartigen Körper. Schmp. 62⁰, Ausbeute 5 g.

4,042 mg Subst.: 12,32 mg CO₂, 3,78 mg H₂O.

C₁₇H₂₆O Ber. C 82,86 H 10,63 Gef. C 83,12 H 10,47.

1-p-Oxyphenyl-1-phenyl-cyclohexan (VIII, x = C₆H₅—).

Man läßt eine Mischung von 10,3 g 1-Phenyl-cyclohexen-(1)^{6,8}, 6,3 g Phenol und 0,9 g Aluminiumchlorid 2 Tage bei Zimmertemperatur stehen. Die tiefrot gefärbte Reaktionsmasse erstarrt schon nach etwa 3 Stunden zu einer wachsartigen Masse. Zur Beendigung der Reaktion erwärmt man noch 4 Stunden auf 50⁰ und behandelt nach dem Zersetzen mit Wasserdampf. Der Rückstand wird in Alkohol gelöst, die Lösung mit der gleichen Menge

Wasser verdünnt und unter Eiskühlung stehen gelassen. Man erhält das Kondensationsprodukt in feinen Nadeln, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol konstant bei 125° schmelzen. Geringe Mengen des Reaktionsproduktes scheiden sich aus dem Wasserdampfdestillat ab. Rohausbeute 12 g.

Die neue Verbindung ist in Wasser sehr schwer löslich, wenig löslich in kalter wäßriger Natronlauge. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ist sie leicht löslich.

3,542 mg Subst.: 11,16 mg CO_2 , 2,59 mg H_2O .

$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}$ Ber. C 85,66 H 7,99 Gef. C 85,93 H 8,18

1-p-Oxyphenyl-1-benzyl-cyclohexan
(VIII, $x = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 -$)

a) Aus 1-Chlor-1-benzyl-cyclohexan (VII, $x = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 -$)

Zur Gewinnung der Chlorverbindung leitet man unter Eiskühlung Chlorwasserstoff in 1-Benzyl-cyclohexanol-(1) ein, bis die erforderliche Gewichtszunahme erreicht ist. Da bei der Anfarbeitung durch Vakuumdestillation teilweise Zersetzung¹¹⁾ eintrat, wurde das mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknete flüssige Rohprodukt zur Kondensation mit Phenol verwendet.

Reaktionsansatz: 13 g nicht gereinigte Chlorverbindung, 6 g Phenol und 1 g Aluminiumchlorid. Die Reaktion verläuft unter starker Chlorwasserstoffentwicklung, die Masse färbt sich tief dunkelrot. Nach 2-tägigem Stehen erwärmt man noch 4 Stunden auf 50° , zersetzt und reinigt durch Wasserdampfdestillation. Der Rückstand wird in Äther aufgenommen, die Lösung mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet und die nach dem Verdampfen erhaltene Masse über freier Flamme destilliert. Das zwischen $340-350^{\circ}$ übergehende zähflüssige Öl erstarrt beim Anrühren mit Ligroin. Zur Reinigung fällt

¹¹⁾ Ein Produkt, das durch Einleiten von Chlorwasserstoff in 20 g 1-Benzyl-cyclohexanol-(1) gewonnen wurde, wurde einer Vakuumdestillation unterworfen und die von $158-160^{\circ}$ übergehende Hauptfraktion analysiert. Die Analysenwerte zeigen, daß das so gewonnene Destillat eine Mischung aus der erwarteten Halogenverbindung und der durch Chlorwasserstoffabspaltung entstehenden Kohlenwasserstoffe ist. Die Substanz ist sauerstofffrei.

Ber. $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{Cl}$ Cl 16,23 Gef. C 85,51 H 8,23 Cl 6,99

man mehrmals aus eisgekühlter alkoholischer Lösung mit Wasser um. Weiße, mikrokristalline Fällung. Die Substanz ist in den meisten üblichen Lösungsmitteln und in wäßriger Natronlauge löslich. Schmp. 145°.

2,937 mg Subst.: 9,23 mg CO₂ und 2,36 mg H₂O.

C₁₉H₂₂O Ber. C 85,66 H 8,33 Gef. C 85,71 H 8,99

b) Aus 1-Benzyl-cyclohexen-(1) ⁸⁾

Reaktionsansatz: 5 g 1-Benzyl-cyclohexen-(1), 3 g Phenol und 0,4 g Aluminiumchlorid. Die tief dunkelrote Reaktionsmasse erstarrt nach einigen Stunden. Reaktionsdauer: 2 Tage Stehen bei Zimmertemperatur, dann 4 Stunden erwärmen auf 50—60°. Man zersetzt, behandelt mit Wasserdampf und kocht mehrmals mit Wasser aus. Aus der wäßrigen Lösung scheidet sich ein Teil des Phenolkörpers mikrokristallin ab. Die Hauptmenge wurde auf dem früher angegebenen Wege durch Anreiben mit Ligroin und Umfällen aus alkoholischer Lösung mit Wasser gewonnen. Gesamtausbeute 1,6 g, Schmelzpunkt 145°.

1,859 mg Subst.: 5,82 mg CO, 1,42 mg H₂O.

C₁₉H₂₂O Ber. C 85,66 H 8,33 Gef. C 85,38 H 8,54

Aus den nach a) und b) gewonnenen Reaktionsprodukten wurden auf die übliche Weise die Acetylverbindungen gewonnen. Sie kristallisieren aus siedendem verd. Alkohol in weißen Plättchen, die Schmelzpunkte und der Mischschmelzpunkt der beiden Acetate liegen bei 80°. Sie sind demnach identisch.

4,691 mg Subst.: 14,06 mg CO₂, 3,37 mg H₂O.

C₂₁H₂₄O₂ Ber. C 81,76 H 7,85 Gef. C 81,74 H 8,03