

phenyläther-5-carbonsäure-methylesters nach 1-maligem Umlösen aus Methylalkohol alle Eigenschaften, insbesondere auch den Schmelzpunkt, des Abbau-Esters; auch zeigte der Misch-Schmp. keine Depression.

6.205 mg Subst. (bei 50° im Vak. getrockn.): 9.75 ccm n_{D25} -Na₂S₂O₃-Lösg. (nach Zeisel-Vieböck). — Gef. OCH₃ 32.50.

Durch Verseifen mit alkohol. Lauge konnte daraus die reine Säure gewonnen werden, deren Identität mit der Abbau-Säure auf dieselbe Weise einwandfrei festzustellen war. Durch Verseifung der Mutterlauge des synthetischen Esters konnte noch unreine Säure von tieferem Schmp. gewonnen werden; eine Mischprobe mit reiner Abbau-Säure zeigte aber durch starkes Hinaufgehen des Schmp. Identität an.

Für die Durchführung der Mikroanalysen sind wir Hrn. Dr. F. Vieböck und Frl. Dr. C. Brecher zu Dank verpflichtet.

46. Hermann Bergs: Zur Darstellung und Kenntnis einiger cyclischer ungesättigter Ketone und Kohlenwasserstoffe (experimentell z. T. mitbearbeitet von Curt Wittfeld).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Bonn.]

(Eingegangen am 28. Dezember 1933.)

Vor kurzem haben J. W. Cook und C. L. Hewett¹⁾ Mitteilung gemacht über die Umsetzung des Tetrahydro-benzols mit Phenyl-acetylchlorid bei Gegenwart von Zinntetrachlorid zu dem 1-Phenacetyl-cyclohexen-(I) (I). Wir befassen uns schon seit längerer Zeit mit der Darstellung



solcher Ketone und verwandter Verbindungen und möchten heute nur kurz über unsere Versuche berichten, soweit sie mit der obigen Veröffentlichung in Beziehung stehen²⁾.

Zur Gewinnung des Phenacetyl-cyclohexens (Tetrahydro-des-oxy-benzoins) und einer Reihe ähnlicher α,β -ungesättigter Ketone haben wir uns ebenfalls einerseits der ja schon lange bekannten Darstellungsweise nach Darzens³⁾ bedient. Hierbei haben wir durchweg günstige Resultate erzielt⁴⁾.

Unsere Versuche ergaben durchaus in Übereinstimmung mit Cook und Hewett (l. c.), daß das Phenacetyl-cyclohexen keine Neigung besitzt, mit Zinntetrachlorid oder Aluminiumchlorid in ein Keto-phenanthren-Derivat (II) überzugehen. Daß in dem Umsetzungsprodukt von Phenacetylchlorid mit Cyclohexen tatsächlich das Phenacetyl-cyclohexen (I) und nicht das Keto-phenanthren (II) vorliegt, haben Cook und Hewett dadurch nachzuweisen

¹⁾ Journ. chem. Soc. London 1933, 1098; C. 1933, II 2403.

²⁾ Wir hoffen, in Kürze über unsere Untersuchungen zusammenhängend berichten zu können.

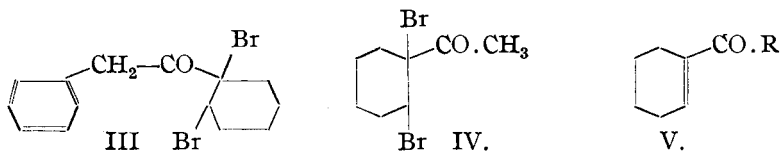
³⁾ Darzens, Compt. rend. Acad. Sciences 150, 707ff.; C. 1910, I 1785.

⁴⁾ Näheres in einer folgenden Arbeit.

gesucht, daß sie das Keton mit $\text{CH}_3\text{.MgJ}$ umsetzten und dann mit Selen dehydrierten, wobei kein 9-Methyl-phenanthren entstand, während das nach Clemmensen reduzierte und anschließend mit Selen behandelte Phenacetyl-hexen zum Phenanthren führte.

Auch uns ist bislang der Ringschluß des Ketons zu einem Phenanthren-Derivat nicht gelungen. Aber unter Verwendung des reinen, über das Oxim gereinigten Ketons gelang leicht unter Einwirkung von zwei Atomen Brom die Umwandlung über das unbeständige, bislang nicht in reinem Zustand gefaßte Dibromid (III) in Stilben, $\text{C}_6\text{H}_5\text{.CH:CH.C}_6\text{H}_5$.

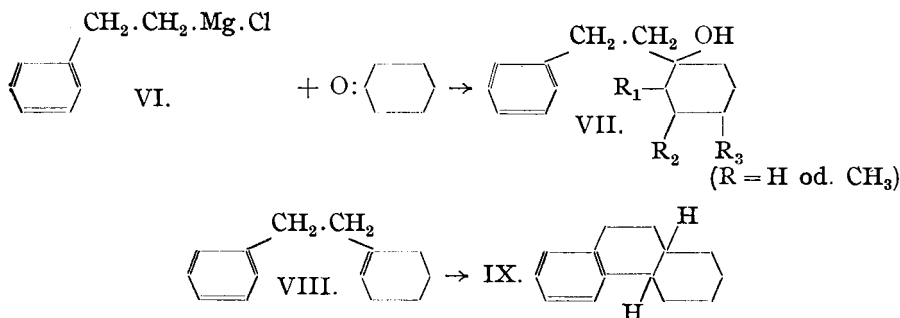
Hingegen erhält man leicht ein sehr schön krystallisierendes Dibromid (IV) aus dem schon von Darzens (l. c.) hergestellten 3,4,5,6-Tetrahydro-acetophenon; es zerfällt aber ebenfalls leicht bei gelindem Erhitzen⁴⁾.



Für das Oxim des Tetrahydro-acetophenons fanden wir übrigens den Schmp. 61° , während in der Literatur⁵⁾ 99° angegeben wird. Wahrscheinlich handelt es sich bei den beiden Verbindungen um Stereo-isomere.

Außer auf dem Wege der Vereinigung von Säure-chlorid und Cyclohexen gelang uns vorher die Synthese solcher cyclischen α,β -ungesättigten Ketone durch die Einwirkung von Mg-organischen Verbindungen auf das bereits bekannte Nitril⁶⁾ der 3,4,5,6-Tetrahydro-benzoessäure. Wir stellten insbesondere auch auf diesem Wege das Phenacetyl-cyclohexen (I) dar und z. B. das Tetrahydro-propiophenon (V; $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$). Obwohl einige Homologe schon von Darzens und später von Ruzicka und Mitarbeitern gewonnen wurden, ist letzteres, das sich natürlich auch leicht aus Cyclohexen und Propionylchlorid nach der obigen ersten Darstellungsweise gewinnen läßt, unseres Wissens in der Literatur noch nicht beschrieben worden.

Den Versuchen von Cook und Hewett¹⁾ parallel haben wir auch mit Erfolg versucht, das aus Phenäthyl-MgCl (VI) und Cyclohexanon erhältliche Phenäthyl-cyclohexanol (VII; $\text{R} = \text{H}$) über das entsprechende Hexen (VIII) in Oktahydro-phenanthren (IX) umzuwandeln:



⁵⁾ Wallach, A. **360**, 39; s. a. Compt. rend. Acad. Sciences **150**, 707ff.

⁶⁾ Helv. chim. Acta **9**, 403 [1926].

Unsere Resultate decken sich weitgehend mit den Ergebnissen der englischen Forscher. Vor allem können wir die leichte Cyclisierung des Hexens bestätigen. Da aber nach Kursanoff⁷⁾ für die Umsetzung von Cyclohexylchlorid mit Benzol zu Phenyl-cyclohexen bereits $\frac{1}{200}$ Mol Aluminiumchlorid genügt und Bodroux⁸⁾ zeigen konnte, daß 0.5 Tle. Aluminiumchlorid auf 1 Tl. Cyclohexen mit Benzol schon eine glatte Reaktion bewirken, haben wir anfänglich nur sehr wenig Aluminiumchlorid in der Kälte angewendet. Zu einer erfolgreichen Umsetzung sind allerdings, wie auch die Versuche von Cook und Hewett (l. c.) ergaben, größere Mengen AlCl_3 erforderlich. Die Umwandlung VIII \rightarrow IX bewirkten wir ohne Anwendung eines Lösungsmittels; das Rohprodukt zeigte — besonders bei stärkerer Einwirkung des AlCl_3 — eine hellblaue Fluoreszenz, die vor allem in ätherischer Lösung sehr stark auftrat und möglicherweise auf eine Dehydrierung zu Phenanthren hinweist.

Im Versuchs-Teil bringen wir nur die Versuche, deren Bedingungen von denen der Versuche der obigen Autoren abweichen.

Schließlich haben wir auch die Magnesiumverbindung des Phenäthylchlorids mit den drei isomeren Methyl-Homologen des Cyclohexanons und des α -Tetralons zu den entsprechenden Carbinolen (VIII, R_1 oder R_2 oder $\text{R}_3 = \text{CH}_3$) umgesetzt⁴⁾.

Hrn. Prof. Pfeiffer danken wir sehr für die freundliche Unterstützung, die er diesen Versuchen zuteil werden ließ.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft möchten wir auch hier unseren Dank aussprechen für die Gewährung der Mittel, mit denen ein Teil der Arbeit ausgeführt wurde; ebenso der I.-G. Farbenindustrie A.-G. (Werk Elberfeld und Ludwigshafen) für die Überlassung von Chemikalien.

Beschreibung der Versuche.

(Die von Hrn. Curt Wittfeld ausgeführten Versuche sind durch (W.) gekennzeichnet.)

1-Phenacetyl-cyclohexen-(1) (I) (Tetrahydro-desoxy-benzoin) aus Phenyl-essigsäure-chlorid und Tetrahydro-benzol (W.).

In eine auf -10^0 abgekühlte Lösung von 180 g Schwefelkohlenstoff und 78 g Zinntetrachlorid wurde allmählich und unter Rühren eine Mischung aus 25 g Tetrahydro-benzol und 45 g Phenyl-essigsäure-chlorid eingetropft, und zwar so, daß die Temperatur -5^0 nicht überstieg. Nach dem Abtrennen von der wäßrigen Schicht wurde mit Eis und verd. HCl versetzt, der CS_2 abdestilliert und mit 35 g *N*-Diäthyl-anilin 3–4 Stdn. auf 180^0 erhitzt. Anschließend Behandlung mit HCl , Äther, dann mit Wasser und Vakuum-Destillation: Vorlauf bis $140^0/15$ mm, wenige ccm. Hauptfraktion $158-211^0/15$ mm. Bei der Re-distillation siedete die Hauptmenge bei 171^0 bis $176^0/12$ mm (19 g). Schmp. 47^0 . Wenig Rückstand.

⁷⁾ A. 318, 312.

⁸⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 186, 1005ff.; C. 1928, II 2714.

⁹⁾ Eine einfache Darstellungsweise hierfür und einige Reaktionen werden wir demnächst mitteilen.

Das Phenyl-essigsäure-chlorid wurde aus Phenyl-essigsäure in CCl_4 mit Thionylchlorid gewonnen. Ausbeute 225–230 g Chlorid vom Sdp. $102^\circ/17$ mm aus 250 g Phenyl-essigsäure.

Phenacetyl-cyclohexen (I) aus 3.4.5.6-Tetrahydro-benzonitril und Benzyl-magnesiumchlorid (W.).

Bei der Darstellung des Ketons ergab der Ansatz 1 Nitril: 1.5 Grignard-Verbindung die besten Resultate: 30 g Benzylchlorid wurden in 120 ccm absol. Äther mit 8 g Magnesium in die Grignard-Verbindung übergeführt. Unter Wasser-Kühlung wurden dann ganz allmählich 20 g Tetrahydro-benzonitril, mit 10 ccm Äther verdünnt, eingetropft. Lebhaft Reaktion. Es wurde noch 20 Min. im Wasserbade erhitzt, nach dem Erkalten durch Zugabe von Eis-Stückchen, dann mit verd. Schwefelsäure versetzt. Nach dem Ausschütteln mit Äther, wobei 4 g eines bei etwa 186° schmelzenden Körpers zurückblieben (2-mal aus siedendem Benzol umkrystallisiert: Schmp. 204°), und Entfernen des Lösungsmittels wurde das zurückbleibende gelbe Öl im Vakuum destilliert. Es gingen über: 1) bis etwa $168^\circ/12$ mm: 2–2.5 g, 2) bei 178 – $180^\circ/12$ mm: 6–7 g, 3) bei 180° bis $190^\circ/11$ – 12 mm: etwa $\frac{3}{4}$ g; im Kolben blieb ziemlich viel Rückstand.

Oxim des Phenacetyl-cyclohexens (W.).

15 g rohes Keton wurden mit 8 g Hydroxylamin-Chlorhydrat (1.5 Mol.), 12 g Natriumacetat (1.5 Mol.) und möglichst wenig Wasser und Alkohol derart versetzt, daß sich in der Hitze alles klar löste (etwa 90 ccm Alkohol von 35 %). Es wurde $\frac{1}{2}$ Sde. auf dem Wasserbade erwärmt und nach Zugabe von etwas Wasser über Nacht stehen lassen. Nach mehrtägigem Stehen wurden insgesamt 8.5 g Oxim erhalten; nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol feine Nadeln, Schmp. 124° ; ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol. Leicht zersetzlich beim Trocknen. Zur Analyse wurde deshalb vorsichtig über siedendem Benzol, dann über P_2O_5 im Vakuum nur etwa 15 Min. getrocknet.

6.830 mg Subst.: 0.371 ccm N (220° , 756 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{ON}$ (215.15). Ber. N 6.51. Gef. N 6.30.

Das entsprechend mit Semicarbazid-Acetat hergestellte Semicarbazon schmolz nach 3-maligem Umlösen aus Alkohol bei 175 – 176° .

1.964 mg Subst.: 0.265 ccm N (18° , 756 mm).

$\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{ON}_3$ (257.17). Ber. N 16.3. Gef. N 15.9.

Die Ketone (nach beiden Darstellungsweisen gewonnen) und die zugehörigen Oxime und Semicarbazone gaben bei den jeweiligen Misch-Schmp. keine Depression.

Überführung des Phenylacetyl-cyclohexens in Stilben.

2.14 g des Oxims ($\frac{1}{100}$ Mol.) vom Schmp. 124° (nach 1-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol) wurden mit 5 ccm etwa 25-proz. Schwefelsäure einige Zeit im Wasserbade auf 80 – 90° erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde mit Tetrachlorkohlenstoff extrahiert; die vereinigten Auszüge wurden mit Wasser ausgeschüttelt, getrocknet und dann langsam mit 0.55 ccm Brom (2 Atome) versetzt. Es trat sofort Entfärbung ein. Schließlich wurde mit Wasser und Bicarbonat entsäuert. Eine Probe des nach vorsichtigem Ab-

dunsten des CCl_4 zurückbleibenden Öles krystallisierte auch nach wochenlangem Stehen im Exsiccator nicht. Beim Erwärmen mit kleiner Flamme entwickelten sich bald Ströme von HBr und etwas Wasser. Es wurde unter gelegentlichem Umschütteln bis zur Beendigung der HBr -Entwicklung erwärmt. Nach dem Abkühlen schieden sich Krystalle ab, die nach Zugabe von 2–3 Tropfen Methylalkohol abgesaugt wurden. Aus dem Filtrat konnten durch Abkühlen noch weitere Krystalle erhalten werden. Nach mehrfachem Umlösen aus siedendem, etwas verdünntem Alkohol: glänzende Blättchen vom Schmp. $124-125^\circ$; Misch-Schmp. mit Stilben ohne Depression.

Tetrahydro-propiophenon aus Tetrahydro-benzonitril und Äthylmagnesiumbromid (W.).

30 g Äthylbromid (rund $\frac{1}{4}$ Mol.) wurden in 120 ccm absol. Äther mit 8 g Mg in die Grignard-Verbindung übergeführt. Dann wurde bei $18-20^\circ$ ein Gemisch aus 20 g Tetrahydro-benzonitril und 10 ccm absol. Äther zuge tropft, der Äther abdestilliert und der Rückstand auf dem Wasserbade einige Stunden erhitzt. Die resultierende gelbgrüne, bröcklige Masse wurde mit Wasser und dann mit verd. Schwefelsäure zersetzt. Der durch Äther und etwas Benzol ausgeschüttelte Reaktions-Anteil wurde im Vakuum destilliert: 1. Frakt.: bis etwa 85° (meist $82-84^\circ$)/15–16 mm: etwa 1 g, 2. Frakt.: $86-108^\circ$ (fast alles bei $90-100^\circ$)/12 mm: etwa 2.5 g. Von Frakt. 2 wurde ein kleiner Teil mit Hydroxylamin-Hydrochlorid und Natriumacetat, sowie mit möglichst wenig Wasser und Alkohol so vermischt, daß eine klare Lösung entstand. Aus dieser hatten sich über Nacht Krystalle abgeschieden, die sich beim Einstellen in Eis-Kochsalz-Mischung rasch vermehrten. Nach dem Absaugen und Trocknen auf Ton: Schmp. 76° . Den gleichen Schmp. zeigte das aus Tetrahydro-propiophenon anderer Darstellungsweise (aus Cyclohexen und Propionylchlorid, Sdp. $75-78^\circ$) hergestellte Oxim.

Oxim des Tetrahydro-acetophenons: 2.5 g Keton, 1.4 g Hydroxylamin-Hydrochlorid, 2.0 g Natriumacetat werden bei $15-20^\circ$ durch Zugabe von 5.5 ccm Wasser und 8 ccm Äthanol klar gelöst. Nach 2 Tagen in Kältemischung stellen, Oxim absaugen: 1.8 g, Schmp. $60-61^\circ$ (mehrmals aus etwas verd. Alkohol oder Petroläther umgelöst, lange Nadeln).

6.754 mg Sbst.: 0.621 ccm N (20° , 765 mm).

$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{ON}$. Ber. N 10.70. Gef. N 10.78.

Dibromid des Tetrahydro-acetophenons: 6.2 g Keton in 10 ccm CCl_4 wurden unter Eis-Kühlung allmählich mit 2.7 ccm Brom in 10 ccm CCl_4 versetzt. Sofort Entfärbung, erst gegen Ende sehr wenig HBr -Entwicklung. Letzter Tropfen Brom färbte gelblich. Waschen mit Eiswasser, Abdunsten des CCl_4 im Vakuum bei etwa 20° . Das hinterbleibende Öl wurde nach einigen Tagen fest. Es blieb, verrieben mit etwas Petroläther, noch einige Tage stehen. Die Krystallmasse wurde dann auf Ton gebracht. Schmp. 48° (aus Petroläther).

Phenäthyl-1-cyclohexanol-1 (VII, R = H).

42 g Phenäthylchlorid wurden zu 7.2 g mit Jod aktiviertem Magnesium-Pulver, das sich unter 250 ccm absol. Äther befand, gebracht und durch 3-stdg. Kochen unter Zugabe von ätherischer Jodlösung in die Grignard-Verbindung übergeführt. Dann wurde unter guter Kühlung eine Mischung von 30 g reinem Cyclohexanon und 20 ccm absol. Äther zuge-

tropft; hiernach bildete der Kolben-Inhalt bald eine breiige, weißgraue Masse. Nach dem Stehen über Nacht wurde sie durch Zugabe von Eisstückchen, dann von kalter verd. H_2SO_4 zersetzt. Die ätherische Schicht wurde rasch abgetrennt, der wäßrige Anteil nochmals mit Äther behandelt und die Äther-Lösung möglichst bald im Vakuum destilliert (die wäßrige Lösung färbte sich beim Stehen rasch gelb, dann braun). Die Hauptmenge (40 g) ging bis auf einen kleinen Rest fast konstant bei $168-169^\circ/16$ mm ($164-165^\circ/12$ mm) als farbloses, bald erstarrendes Öl mit schwachem, nicht unangenehmem Geruch über. Nochmals im Vakuum destilliert: Schmp. $160-162^\circ/11$ mm; erstarrt sofort schon in der Vorlage. Schmp. 56° aus Petroläther (Cook-Hewett: 56°). Konz. H_2SO_4 färbt blaßgelb. Leicht löslich in Äther, Alkohol, CS_2 , CCl_4 , Eisessig; unlöslich in Wasser.

Phenyl-cyclohexen (VIII).

30 g tertiärer Alkohol wurden mit 30 g gepulvertem wasser-freiem ZnCl_2 vermischt und im Ölbad unter häufigem Schütteln $\frac{3}{4}$ Stdn. auf $160-165^\circ$ erhitzt. Die Verbindung färbte sich erst rosa, dann gelb-bräunlich und konnte nach dem Erkalten leicht von der erstarrten ZnCl_2 -Masse abgossen werden. Das hellblau fluoreszierende Öl ging bei der Vakuum-Destillation in der Hauptmenge (19 g) nach wenigen Tropfen Vorlauf bei 135 bis $139^\circ/12$ mm (im wesentlichen bei $136-137^\circ$) farblos, fast geruchlos und nunmehr ohne Fluoreszenz über; Cook und Hewett (l. c.): $145^\circ/10$ mm. Ein Rest von rund 3 ccm folgte zwischen $140-160^\circ/11-12$ mm als blaß gelblich-grünliches Öl von blauer Fluoreszenz und petroleum-artigem Geruch. Im Kolben blieb sehr wenig Rückstand. Das Hexen entfärbt sofort Brom in CCl_4 -Lösung. Färbt sich mit konz. H_2SO_4 orange. Leicht löslich in Eisessig, CS_2 , CCl_4 .

Umlagerung des Phenäthyl-cyclohexens in 1.2.3.4.9.10.11.12-Oktahydro-phenanthren (IX).

1) 5.4 g Kohlenwasserstoff wurden langsam und unter Schütteln mit insgesamt 3.9 g feingepulvertem, wasser-freiem AlCl_3 versetzt. Das AlCl_3 färbte sich bald rot, und der Kohlenwasserstoff erhitze sich, so daß gekühlt wurde. Hierbei nahm das AlCl_3 rasch dunkelrote Farbe an. Als alles AlCl_3 eingetragen war, bildeten sich zwei Schichten, eine tiefrote und eine hellere. Nach 3-stdg. Stehen bei 40° und häufigem Umschütteln war alles (bis auf einen kleinen Rest AlCl_3) homogen geworden. Es wurde dann in warme verd. HCl eingetragen und zur völligen Zersetzung langsam stärker erwärmt (bei Abkühlung erstarrt die Al-Doppelverbindung). Es bildete sich ein gelbliches Öl, das in Äther nicht sehr leicht löslich war und besonders in Lösung lebhaft hellblaue Fluoreszenz besaß. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde das bräunliche Öl mit blauer Fluoreszenz im Vakuum fraktioniert: I) Vorlauf: 1.5 ccm (bis $145-147^\circ/12$ mm); II) Hauptfraktion: 2.5–3.0 ccm, $148-152^\circ/12$ mm; III) 0.5 ccm, $155-240^\circ/11$ mm, im wesentlichen bei 170° , dann 240° , dickliches, gelbes Öl mit hellblauer Fluoreszenz; IV) 2 ccm Rückstand. Fraktion II wurde nochmals destilliert und siedete dann fast ganz bei $149-152^\circ/12$ mm. Entfärbt Brom in CCl_4 nicht, ist beständig gegen KMnO_4 , H_2SO_4 färbt kaum¹⁰⁾.

¹⁰⁾ vergl. Cook u. Hewett, l. c.; s. a. Haworth, Journ. chem. Soc. London 1932, 2520, 2523.

2) Ein ähnlicher Versuch mit 5 g Hexen und 0.3 g AlCl_3 bei 15–20° ergab nach 2-stdg. Einwirkung ein blaßgelbes Öl von sehr geringer Fluoreszenz. 4 g wurden unverändert zurückgewonnen (Sdp.₁₂ 135–139°; entfärbt lebhaft Brom). Nur 0.5 g siedeten zwischen 140–160°/12 mm. Diese Fraktion entfärbte auch etwas Brom in CCl_4 . Der geringfügige Rückstand zeigte (besonders in Äther) eine schwache hellblaue Fluoreszenz.

β -Phenyl-äthylchlorid und -bromid lassen sich leicht mit Ausbeuten von 80% und mehr wie folgt gewinnen: 1) Chlorid. Zu einem Gemisch von 42.0 g Phosphorpentachlorid und etwa 100 ccm Tetrachlorkohlenstoff läßt man 24.5 g β -Phenyl-äthylalkohol zunächst so rasch zulaufen, daß sich die Flüssigkeit stark erwärmt, während der Rest unter Schütteln oder Rühren allmählich zugegeben wird; dann kocht man noch ungefähr 1 Stde. unter Rückfluß und schüttelt 2-mal mit gleichem Volumen Wasser; die CCl_4 -Schicht wird abgetrennt, der CCl_4 im Vakuum abdestilliert (zweckmäßig bis etwa 105°/760 mm) und der Rest im Vakuum fraktioniert. Sdp. 85–86°/12 mm bzw. 91–92°/20 mm. 2) Bromid. 25 g β -Phenyl-äthylalkohol werden in 35 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst und am Rückflußkühler auf 60° erwärmt; durch einen Tropftrichter werden dann möglichst rasch 20 g PBr_3 zugefügt. Gute Rückflußkühlung! Trotz der sofort eintretenden Reaktion (HBr in Strömen!) läßt sich das Phosphorbromid bei einigem Umschütteln des Kolbens schnell in diesen hineinbringen. Dann noch etwa $\frac{1}{4}$ Stde. kochen, bis kein HBr mehr entweicht und nach dem Abkühlen wie bei dem Chlorid verfahren; Sdp. 92–93°/11 mm bzw. 97–98°/14 mm.

Umsetzung des Phenäthyl-magnesiumbromids mit cyclischen Ketonen (VII, R_1 , R_2 od. $\text{R}_3 = \text{CH}_3$) (nach Versuchen mit E. Wildt).

Eine Grignard-Lösung aus 14 g Phenäthylchlorid und 2.4 g Magnesium (mit Jod gut aktiviert, evtl. durch Kochen in Lösung gebracht) in 70 ccm absol. Äther wurden mit jeweils 11.5 g (theoret. 11.2 g) Methylhexanon (mit etwa dem gleichen Volumen absol. Äther verdünnt) tropfenweise unter lebhafter Reaktion versetzt und nach dem Stehen über Nacht, wie beim Phenäthylhexanol beschrieben, mit Eis und verd. H_2SO_4 aufgearbeitet.

Man erhält mit: α -Methyl-cyclohexanon: 7.0 g 1-Phenäthyl-2-methyl-1-cyclohexanol, Sdp. 181–183°/20 mm; β -Methyl-cyclohexanon: 10.0 g 1-Phenäthyl-3-methyl-1-cyclohexanol, Sdp. 171–172°/18 mm; γ -Methyl-cyclohexanon: 9.0 g 1-Phenäthyl-4-methyl-1-cyclohexanol, Sdp. 179°/22 mm;

mit α -Tetralon (14 g Phenäthylchlorid, 2.4 g Magnesium, 60 ccm absol. Äther, Zutropfen von 15.0 g (theoret. 14.6 g) α -Tetralon in 15 ccm Äther): 9.5 g 1-Phenäthyl-1-tetralol, Sdp. 212–214°/20 mm.
