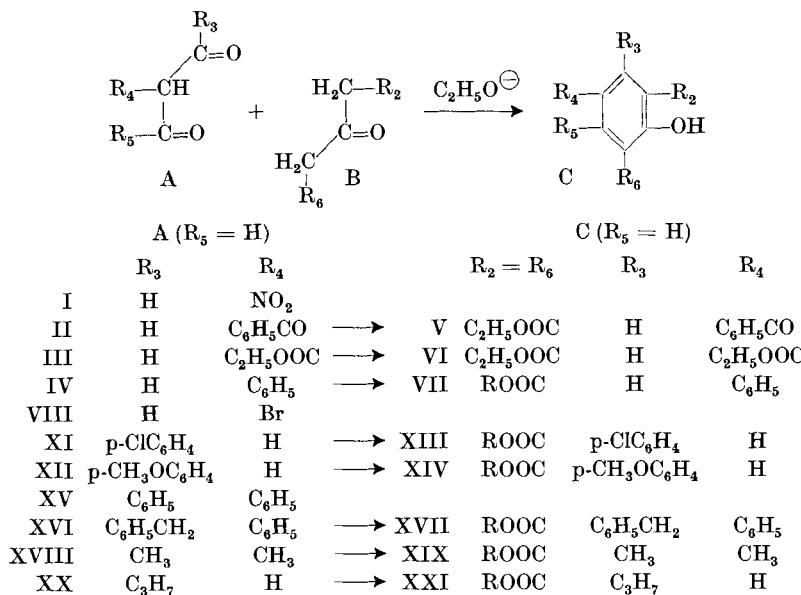


27. Zur Kenntnis der Phenol-Synthese aus β -Dicarbonyl-Verbindungen und Ketonen

von V. Prelog, J. Würsch und K. Königsbacher

(20. XII. 50.)

An einer Reihe von Beispielen¹⁾ wurde früher gezeigt, dass sich die Kondensation von β -Dicarbonyl-Verbindungen A (oder der tautomeren α -Oxymethylen-Verbindungen) mit Ketonen von der Formel B sehr allgemein zur Synthese von Phenol-Derivaten C eignet.



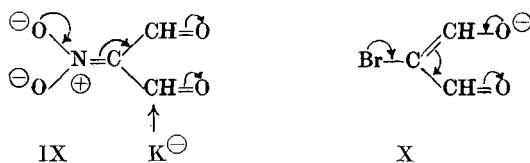
Im folgenden soll über einige Versuche berichtet werden, welche zum Ziel hatten, einiges über die Anwendungsgrenzen des Verfahrens sowohl in bezug auf die verwendete Dicarbonyl-Verbindung als auch auf das Keton kennenzulernen.

A. Von den besonders reaktiven β -Dialdehyden (bzw. α -Oxymethylen-aldehyden) nimmt, wie schon früher festgestellt wurde, der Nitro-malondialdehyd (I) eine ausgezeichnete Stellung ein, weil er mit allen untersuchten Ketonen reagiert, welche in α -Stellungen Methylen-Gruppen besitzen und das Entstehen eines aromatischen Systems erlauben.

¹⁾ Vgl. Helv. **30**, 675 (1947), mit der Zusammenstellung der älteren Literatur sowie Helv. **30**, 1465, 1883 (1947); **31**, 1296 (1948); **33**, 1937 (1950).

Folgende β -Dialdehyde bzw. ihre Tautomeren liessen sich dagegen weder mit Aceton, noch mit α, α' -Diphenyl-aceton, noch mit Acetessigester, noch mit γ -Phenyl-acetessigester kondensieren: Benzoyl-malondialdehyd (II), Carbäthoxy-malondialdehyd (III) und Phenyl-malondialdehyd (α -Oxymethylen-phenyl-acetaldehyd) (IV). Die letzterwähnten drei Verbindungen reagieren jedoch leicht mit Aceton-dicarbonsäure-diäthylester unter Bildung der entsprechenden 2-Oxy-isophtalsäure-Derivate V, VI und VII. Den Brom-malondialdehyd (VIII) konnten wir nicht einmal mit Aceton-dicarbonsäure-diäthylester in Reaktion bringen.

Für das Gelingen der Kondensationsreaktion, welche in Gegenwart starker Basen (Alkoxy-Ion) verläuft, ist offenbar der erste Schritt von grösster Wichtigkeit. Dieser besteht wohl in der Reaktion des Carbanions K^- der Keton-Komponente (das in genügender Konzentration vorhanden sein muss) mit einem elektrophilen Kohlenstoffatom in der β -Dicarbonyl-Verbindung, welche im Reaktionsgemisch als mesomeres Anion vorliegt. Die Mesomerieverhältnisse sind entweder günstig zur Ausbildung der notwendigen elektrophilen (kationoiden) Reaktionsstelle wie z. B. im Nitro-malondialdehyd-Ion (IX) oder ungünstig wie z. B. im Brom-malondialdehyd-Ion (X).



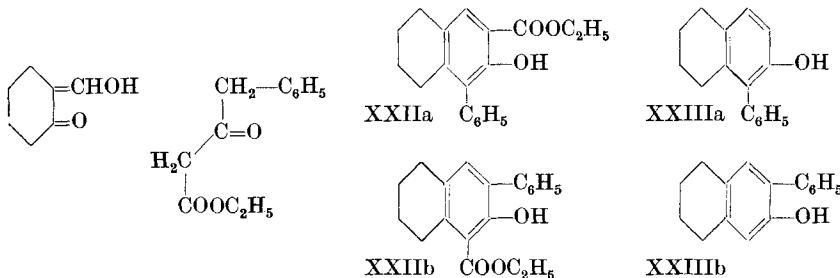
B. Das Oxymethylen-acetophenon und analoge heterocyclische Verbindungen reagieren, wie früher gefunden wurde, glatt mit Aceton-dicarbonsäure-diäthylester. Auch die Einführung eines Elektronen-Donators in *p*-Stellung des Benzol-Kernes stört die Reaktion nicht. Das Oxymethylen-*p*-chlor-acetophenon (XI) und das Oxymethylen-*p*-methoxy-acetophenon (XII) liefern die substituierten 3-Oxy-diphenyl-dicarbonsäure-(2,4)-ester XIII und XIV. Die Einführung eines Phenyl-Kernes in ω -Stellung des Oxymethylen-acetophenons, welche zum α -Oxymethylen-desoxy-benzoin (XV) führt, hemmt dagegen die Reaktion mit Aceton-dicarbonsäure-diäthylester vollständig. Im Gegensatz dazu liefert das α -Oxymethylen- α, α' -diphenyl-aceton (XVI), in welchem statt eines Phenyls ein Benzyl steht, das normale Kondensationsprodukt, den 2-Benzyl-4-oxy-diphenyl-dicarbonsäure-(3,5)-ester (XVII), aus welchem durch Verseifung und Decarboxylierung das 2-Benzyl-4-oxy-diphenyl gewonnen wurde.

C. Bei der Kondensation von Methyl-n-alkyl-ketonen mit Äthylformiat unter den üblichen Bedingungen reagiert die α -ständige *Methyl*-Gruppe, wenn die Alkyl-Kette wenigstens 3 Kohlenstoffatome

enthält. Beim Methyl-äthyl-keton setzt sich dagegen die α -ständige *Methylen*-Gruppe mit Äthylformiat um¹⁾. Im Einklang damit ergab die Kondensation von α -Oxymethylen-methyl-äthyl-keton (XVIII) mit Aceton-dicarbonsäure-diäthylester den 3,4-Xylenol-dicarbonsäure-(2,6)-ester (XIX). Zum Beweis wurde daraus durch Verseifung und Decarboxylierung das 3,4-Xylenol hergestellt. Das α -Oxymethylen-methyl-propyl-keton (XX) lieferte dagegen den 3-Propyl-phenol-dicarbonsäure-(2,6)-ester (XXI), welcher in das bekannte 3-Propyl-phenol übergeführt wurde.

Die Kondensation von α -Oxymethylen-methyl-n-alkyl-ketonen mit Aceton-dicarbonsäure-ester und nachfolgende Verseifung und Decarboxylierung des Kondensationsproduktes stellt ein allgemeines Verfahren zur Herstellung von 3-n-Alkyl-phenolen²⁾ dar. Nur das 3-Äthyl-phenol lässt sich auf diesem Wege nicht erhalten.

D. Das α -Oxymethylen-cyclohexanon reagiert, wie in einer früheren Abhandlung beschrieben wurde, mit Acetessigester und Aceton-dicarbonsäure-diäthylester. Es liess sich jedoch nicht mit Aceton oder mit α, α' -Diphenyl-aceton umsetzen. Mit γ -Phenyl-acetessigester entsteht dagegen erwartungsgemäss ein Phenyl-tetralol-carbonsäure-ester, dem die Konstitution XXIIa oder b zukommt. Durch Verseifung und Decarboxylierung wurde daraus das entsprechende Phenyl-tetralol (XXIIIa oder b) hergestellt.



Experimenteller Teil³⁾.

3,5-Dicarboxy-4-oxy-benzophenon (V). 0,565 g Benzoyl-malondialdehyd (II)⁴⁾ wurden mit 0,65 g Aceton-dicarbonsäure-diäthylester und einer Lösung von 80 mg Natrium in 4 cm³ absolutem Alkohol 2 Stunden auf 80° erwärmt. Das ausgeschiedene Natrium-Salz wurde abfiltriert, in möglichst wenig 90-proz. Essigsäure gelöst und die klare Lösung in der Hitze tropfenweise bis zur beginnenden Trübung mit Wasser versetzt. Beim Abkühlen fiel das farblose kristalline Kondensationsprodukt aus. Durch Wasserzusatz konnten aus den Mutterlaugen noch weitere Mengen derselben Verbindung

¹⁾ Vgl. *E. Benary*, B. **59**, 600 (1926).

²⁾ *K. Königsbacher* beschreibt in seiner Diss., ETH. 1949, eine Reihe von Beispielen für die Herstellung höherer 3-Alkyl-phenole.

³⁾ Alle Schmelzpunkte sind korrigiert. Die Absorptionsspektren im UV. sind in alkoholischer Lösung mit dem *Beckman*-Spektrophotometer aufgenommen.

⁴⁾ Hergestellt nach *L. Panizzi*, G. **77**, 283 (1947); Smp. 54°.

erhalten werden. Gesamtausbeute 0,85 g (77% der Theorie). Zur Analyse wurde aus verdünntem Alkohol umgelöst und im Hochvakuum destilliert, Smp. 87—87,5°.

3,730 mg Subst. gaben 9,113 mg CO₂ und 1,772 mg H₂O
 $C_{19}H_{18}O_6$ Ber. C 66,66 H 5,30% Gef. C 66,67 H 5,32%

Das Absorptionsspektrum im UV. siehe Fig. 1, Kurve 1.

Das 2,4-Dinitro-phenylhydrazon des Ketons schmolz nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Chloroform-Methanol bei 213°.

3,564 mg Subst. gaben 7,469 mg CO₂ und 1,489 mg H₂O
 3,021 mg Subst. gaben 0,294 cm³ N₂ (22°, 730 mm)
 $C_{25}H_{22}O_9N_4$ Ber. C 57,47 H 4,24 N 10,72%
 Gef. , , 57,19 , , 4,67 , , 10,81%

Unter gleichen Reaktionsbedingungen reagierte Benzoyl-malondialdehyd weder mit Aceton, noch mit Acetessigester, noch mit γ -Phenyl-acetessigester.

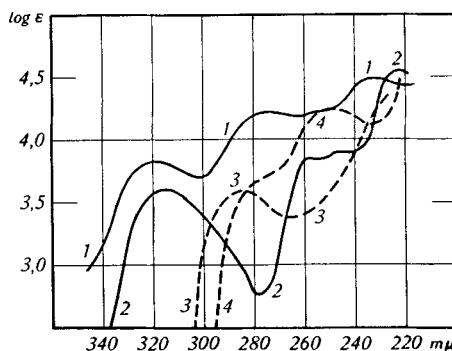


Fig. 1.

1-Oxy-benzol-tricarbonsäure-(2,4,6)-triäthylester, Oxy-trimesinsäure-triäthylester (VI). 1,0 g Carbäthoxy-malondialdehyd (III)¹) und 1,4 g Aceton-dicarbonsäure-diäthylester wurden 3 Stunden mit einer Natriumäthylat-Lösung aus 0,17 g Natrium in 4,5 cm³ absolutem Alkohol auf 80° erhitzt. Das gebildete Natriumsalz wurde abfiltriert, mit wenig kaltem Alkohol gewaschen und in 90-proz. Essigsäure gelöst. Aus der Lösung fiel nach Versetzen mit Wasser und Abkühlen das Produkt in farblosen Nadeln aus: Ausbeute 1,1 g (50% der Theorie). Zur Analyse wurde aus Alkohol umkristallisiert und im Hochvakuum destilliert. Smp. 85—86°²).

3,779 mg Subst. gaben 8,044 mg CO₂ und 2,004 mg H₂O
 $C_{15}H_{18}O_7$ Ber. C 58,06 H 5,85% Gef. C 58,09 H 5,93%

Das Absorptionsspektrum im UV. siehe Fig. 1, Kurve 2.

Bei den Versuchen, den Carbäthoxy-malondialdehyd mit Aceton, Acetessigester, γ -Phenyl-acetessigester sowie α, α' -Diphenyl-aceton zu kondensieren, konnten die Ausgangsmaterialien zurückgewonnen werden.

4-Oxy-diphenyl-dicarbonsäure-(3,5)-diäthylester (VII). Zu einer Lösung von 0,83 g Natrium in 10 cm³ absolutem Alkohol wurden zuerst 6,6 g Aceton-dicarbonsäure-diäthylester und nach dem Erkalten 5,0 g in absolutem Äther gelöster α -Oxy-methylen-phenylacetaldehyd (IV)³) zugegeben. Bald bildete sich unter Rotfärbung ein

¹⁾ Hergestellt nach L. Panizzi, G. **76**, 56 (1946).

²⁾ H. Ost, J. pr. Ch. [2] **14**, 118 (1876); Smp. 84°; G. Errera, B. **31**, 1684 (1898); Smp. 83°.

³⁾ Hergestellt nach H. Rupe & E. Knup, Helv. **10**, 299 (1927).

dicker Niederschlag. Nach 4tägigem Stehen wurde der Alkohol im Vakuum abgesaugt, der Rückstand mit Eiswasser und verdünnter Schwefelsäure versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Die mit verdünnter Natriumcarbonat-Lösung gewaschenen Ätherauszüge hinterliessen beim Eindampfen 5,1 g (48% der Theorie) des Reaktionsproduktes, welches zur Analyse aus Alkohol-Petroläther umkristallisiert und im Hochvakuum destilliert wurde, Smp. 68°.

3,690 mg Subst. gaben 9,280 mg CO₂ und 1,870 mg H₂O
 $C_{18}H_{18}O_5$ Ber. C 68,78 H 5,77% Gef. C 68,64 H 5,67%

4-Oxy-diphenyl. Die aus dem Diäthylester durch Verseifung mit methanolischer Kalilauge erhaltene rohe 4-Oxy-diphenyl-dicarbonsäure-(3,5) wurde durch Erhitzen mit Chinolin und Kupferpulver bei 280° decarboxyliert. Das Decarboxylierungsprodukt bildete nach dem Umkristallisieren aus Benzol und Sublimation im Hochvakuum farblose Nadeln vom Smp. 161—162°¹⁾.

$C_{12}H_{10}O$ Ber. C 84,64 H 5,92% Gef. C 84,56 H 5,90%

Oxymethylen-4-chlor-acetophenon (XI). Das auf übliche Weise aus p-Chloracetophenon, Äthylformiat und Natriummethylat hergestellte Natriumsalz wurde zur Charakterisierung in das p-Nitranil übergeführt, welches nach Umlösen aus Chloroform-Essigester bei 202° schmolz.

3,654 mg Subst. gaben 7,952 mg CO₂ und 1,189 mg H₂O
 $C_{15}H_{11}O_3N_2Cl$ Ber. C 59,51 H 3,66% Gef. C 59,40 H 3,64%

4'-Chlor-3-oxy-diphenyl-dicarbonsäure-(2,4) (XIII). Aus 9,2 g Oxymethylen-4-chlor-acetophenon-natrium in 35 cm³ absolutem Alkohol und 10,1 g Acetondicarbonsäure-diäthylester wurden nach 12stündigem Stehen bei Zimmertemperatur und üblicher Aufarbeitung 9,2 g (53% der Theorie) des zähen, ölichen Diäthylesters vom Sdp._{1 mm} 214—220° erhalten, der bald erstarrte und dann mehrmals aus Methanol umgelöst wurde. Smp. 96°.

3,816 mg Subst. gaben 8,168 mg CO₂ und 1,682 mg H₂O
 $C_{18}H_{17}O_5Cl$ Ber. C 61,98 H 4,91% Gef. C 61,63 H 4,93%

Die durch Verseifung mit methanolischer Kalilauge erhaltene freie Dicarbonsäure wurde aus wässriger Essigsäure umkristallisiert. Smp. 227°.

3,838 mg Subst. gaben 8,082 mg CO₂ und 1,079 mg H₂O
 $C_{14}H_9O_5Cl$ Ber. C 57,45 H 3,10% Gef. C 57,47 H 3,14%

4'-Chlor-3-oxy-diphenyl. Das durch Decarboxylierung der Dicarbonsäure in Chinolin bei 240° erhaltene Phenol wurde zur Analyse aus Petroläther-Benzol umgelöst und im Hochvakuum sublimiert. Smp. 86°.

3,718 mg Subst. gaben 9,549 mg CO₂ und 1,428 mg H₂O
 $C_{12}H_9OCl$ Ber. C 70,42 H 4,43% Gef. C 70,09 H 4,30%

3-Oxy-4'-methoxy-diphenyl-dicarbonsäure-(2,4) (XIV). Auf analoge Weise wie das entsprechende p-Chlor-Derivat wurde aus 5,0 g des Natriumsalzes des Oxymethylen-p-methoxy-acetophenons (XII) die Dicarbonsäure XIV hergestellt. Der Diäthylester wurde in diesem Falle nicht durch Destillation gereinigt, sondern direkt verseift, da er sich beim Erhitzen im Hochvakuum zersetzte. Die freie Dicarbonsäure kristallisierte aus Eisessig in schönen, farblosen Nadeln vom Smp. 219°.

3,828 mg Subst. gaben 8,741 mg CO₂ und 1,475 mg H₂O
 $C_{15}H_{15}O_6$ Ber. C 62,50 H 4,20% Gef. C 62,32 H 4,31%

¹⁾ J. Kaiser, A. 257, 101 (1890): Smp. 160—162°; G. Friebel & B. Rassow, J. pr. Ch. [2] 63, 453 (1901): Smp. 164—165°.

3-Oxy-4'-methoxy-diphenyl. Die Decarboxylierung in Chinolin bei 240° ergab in praktisch quantitativer Ausbeute das Phenol, welches aus Benzol-Petroläther umgelöst und im Hochvakuum sublimiert wurde. Smp. 106°.

3,806 mg Subst. gaben 10,867 mg CO₂ und 2,048 mg H₂O
 $C_{13}H_{12}O_2$ Ber. C 77,98 H 6,04% Gef. C 77,92 H 6,02%

2-Oxy-4,5-dimethyl-isophtalsäure (XIX). 35,0 g des Natriumsalzes des α -Oxymethylen-methyl-äthylketons (XVIII) wurden in 200 cm³ absolutem Alkohol suspendiert und mit 70 g Aceton-dicarbonsäure-diäthylester unter Kühlung versetzt. Das Salz löste sich langsam unter Erwärmung. Nach dem Stehen über Nacht bei Zimmertemperatur hat sich wieder ein Niederschlag ausgeschieden. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielt man den ölichen Diäthylester der Dicarbonsäure vom Sdp. 2 mm 150–175°, Ausbeute 48,0 g (52% der Theorie).

Die Verseifung mit methanolischer Kalilauge lieferte 29 g (83% der Theorie) der freien Dicarbonsäure, die nach mehrmaligem Umlösen aus Eisessig bei 205° schmolz.

3,737 mg Subst. gaben 7,777 mg CO₂ und 1,683 mg H₂O
 $C_{10}H_{10}O_5$ Ber. C 57,14 H 4,80% Gef. C 56,79 H 5,04%

Das aus der Säure durch Decarboxylierung erhaltene Phenol schmolz bei 65° und gab mit einem authentischen 3,4-Xylenol keine Schmelzpunktserniedrigung. Zur Charakterisierung wurde noch das 3,5-Dinitro-benzoat hergestellt, das nach Umlösen aus Alkohol-Essigester bei 181° schmolz.

3,648 mg Subst. gaben 7,607 mg CO₂ und 1,237 mg H₂O
 $C_{15}H_{12}O_6N_2$ Ber. C 56,96 H 3,82% Gef. C 56,91 H 3,80%

3-n-Propyl-phenol-dicarbonsäure-(2,6) (XI). Auf analoge Weise wie das niedrigere Homologe wurden 25,0 g Natrium-Salz des α -Oxymethylen-methyl-n-propylketons (XX) mit Aceton-dicarbonsäure-diäthylester umgesetzt. Der rohe Diäthylester der Dicarbonsäure wog 19,9 g (40% der Theorie) und wurde sofort weiter verseift. Die aus wässriger Essigsäure umgelöste Dicarbonsäure schmolz bei 199–200°. Sie konnte nicht genügend scharf getrocknet werden, da sie sich sehr leicht decarboxylierte.

3,680 mg Subst. gaben 7,882 mg CO₂ und 1,733 mg H₂O
 $C_{11}H_{12}O_5$ Ber. C 58,92 H 5,40% Gef. C 58,45 H 5,27%

Die Decarboxylierung mit Chinolin bei 240° lieferte das 3-n-Propyl-phenol vom Sdp. 12 mm 117–118°.

$C_9H_{12}O$ Ber. C 79,37 H 8,88% Gef. C 79,29 H 8,78%

Das zur Charakterisierung hergestellte 3,5-Dinitrobenzoat schmolz bei 117 bis 118°.

1,241 mg Subst. gaben 2,641 mg CO₂ und 0,476 mg H₂O
 $C_{16}H_{14}O_6N_2$ Ber. C 58,18 H 4,27% Gef. C 58,08 H 4,29%

α -Oxymethylen- α , α' -diphenyl-aceton (XVI). Zu trockenem, in Äther suspendiertem, aus 2,3 g Natrium hergestelltem Natriummethylat fügte man unter Kühlung 21,0 g α , α' -Diphenyl-aceton¹⁾ und 7,4 g Äthylformiat. Nach 12ständigem Stehen wurde das ausgeschiedene gelbe Natriumsalz abgesaugt und im Vakuum getrocknet. Zur Charakterisierung stellte man aus dem Natrium-Salz das p-Nitranil vom Smp. 138° her.

3,722 mg Subst. gaben 10,014 mg CO₂ und 1,657 mg H₂O
 $C_{22}H_{18}O_3N_2$ Ber. C 73,73 H 5,06% Gef. C 73,52 H 4,98%

2-Benzyl-4-oxy-diphenyl-dicarbonsäure-(3,5) (XVII). Zu 7,8 g Natrium-Salz des α -Oxymethylen- α , α' -diphenylacetons, das in 30 cm³ absolutem Alkohol suspendiert war, gab man 6,1 g Aceton-dicarbonsäure-diäthylester hinzu, wobei sich der Niederschlag unter Erwärmung und Gelbfärbung langsam löste. Nach 12ständigem Stehen wurde wie üblich verarbeitet. Das Kondensationsprodukt fraktionierte man im Hochvakuum,

¹⁾ Hergestellt nach H. Apitzsch, B. 37, 1428 (1904).

Sdp. $0,8$ mm 245° , Ausbeute $5,97$ g (51% der Theorie). Die daraus durch Verseifung mit methanolischer Kalilauge erhaltene Dicarbonsäure wurde zur Analyse nochmals aus alkalischer Lösung umgefällt, aus Methanol unter Zugabe von Tierkohle umgelöst und dann vorsichtig im Hochvakuum sublimiert, Smp. 200° .

3,162 mg Subst. gaben $8,389$ mg CO_2 und $1,288$ mg H_2O
 $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_5$ Ber. C 72,40 H 4,63% Gef. C 72,39 H 4,56%

2-Benzyl-4-oxy-diphenyl. Zur Decarboxylierung wurde die Dicarbonsäure auf 240° mit Chinolin erhitzt, bis sich kein Kohlendioxyd mehr entwickelte. Zur Reinigung chromatographierte man das rohe Phenol über Aluminiumoxyd (Aktivität III). Die Äther-Eluate erstarrten kristallin und bildeten nach Umlösen aus Petroläther-Äther farblose Nadeln vom Smp. 83° .

3,680 mg Subst. gaben $11,767$ mg CO_2 und $2,000$ mg H_2O
 $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}$ Ber. C 87,66 H 6,20% Gef. C 87,25 H 6,08%

Das Absorptionsspektrum im UV. siehe Fig. 1, Kurve 4.

5-Phenyl-tetralol-(6)-carbonsäure-(7) oder 6-Phenyl-tetralol-(7)-carbonsäure-(8) (XXII). Eine Lösung von $0,77$ g Natrium in 20 cm^3 absolutem Alkohol versetzte man zuerst mit $6,9$ g γ -Phenyl-acetessigester¹⁾ und nach dem Abkühlen mit $1,2$ g α -Oxymethylen-cyclohexanon. Nachdem das Gemisch über Nacht bei Zimmer-temperatur gestanden hatte, fügte man nochmals $0,77$ g Natrium in absolutem Alkohol zu und kochte $1\frac{1}{2}$ Stunden unter Rückfluss. Darauf wurde mit Wasser versetzt, mit verdünnter Salzsäure angesäuert und mit Äther ausgezogen. Nach dem Verjagen des Äthers verseifte man den Rückstand durch 4ständiges Kochen mit $5,7$ g Kaliumhydroxyd in 30 cm^3 Methanol. Nach dem Verdampfen von Methanol im Vakuum wurde zuerst mit Äther ausgeschüttelt und dann mit Salzsäure gefällt. Die abfiltrierte Säure wurde zuerst aus verdünnter Essigsäure, dann aus Benzol umgelöst und schliesslich im Hochvakuum sublimiert. Smp. 218° .

3,649 mg Subst. gaben $10,194$ mg CO_2 und $1,927$ mg H_2O
 $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_3$ Ber. C 76,10 H 6,01% Gef. C 76,26 H 5,91%

Das α, α' -Diphenyl-aceton reagierte unter denselben Bedingungen nicht mit α -Oxy-methylen-cyclohexanon.

5-Phenyl-tetralol-(6) oder 6-Phenyl-tetralol-(7) (XXIII). Die Decarboxylierung der Säure XXII in Chinolin bei 240° ergab nach üblicher Aufarbeitung in fast quantitativer Ausbeute das Phenol, welches aus Petroläther-Äther und Methanol umgelöst bei 62° schmolz.

3,570 mg Subst. gaben $11,210$ mg CO_2 und $2,271$ mg H_2O
 $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}$ Ber. C 85,68 H 7,19 Gef. C 85,69 H 7,11%

Das Absorptionsspektrum im UV. siehe Fig. 1, Kurve 3.

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung von Hrn. W. Manser ausgeführt.

Zusammenfassung.

An einigen Beispielen wurden die Anwendungsgrenzen der Reaktion zwischen β -Dicarboxyl-Verbindungen und den Ketonen mit zwei α -ständigen Methylen-Gruppen, welche zu Phenol-Derivaten führt, untersucht.

**Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.**

¹⁾ Hergestellt nach A. Sonn & W. Litten, B. **66**, 1512 (1933).