

Verhalten, Umlagerungsgeschwindigkeit usw. völlig der Enolform des Methylbenzoyl-acetons.

0.2168 g Subst.: 0.6030 g CO<sub>2</sub>, 0.1446 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 75.79, H 7.37.

Gef. » 75.86, » 7.46.

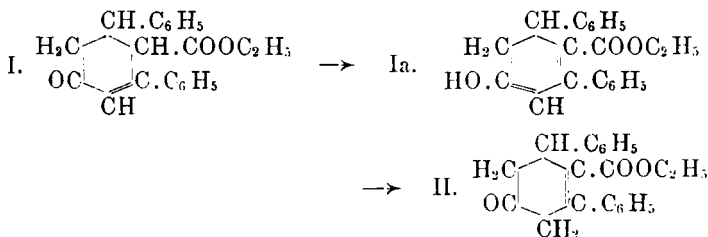
Hrn. A. Süßer danke ich bestens für seine eifrige und geschickte Mitwirkung bei diesen Versuchen.

### 351. W. Dieckmann: Zur Kenntnis des Hagemannschen Esters und seiner Analogen.

[Mitteilung aus dem Chem. Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 14. August 1912.)

Der 3.5-Diphenyl-cyclohexen-(2)-on-(1)-carbonsäureester-(4) (I.) bildet, wie vor einiger Zeit mitgeteilt wurde<sup>1)</sup>, mit Natriumalkoholat das Natriumsalz der Enolform Ia, die in freiem Zustand wenig beständig ist und sich zum isomeren Ketoester II [3.5-Diphenyl-cyclohexen-(3)-on-(1)-carbonsäureester-(4)] ketisiert. Dieser Ketoester II wird unter verschiedenen Bedingungen zum stabilen Ketoester I isomerisiert, wobei sich ein Gleichgewicht mit weitaus überwiegendem Gehalt an Ketoester I einstellt:



Weiterer Einblick in diese Isomerieverhältnisse konnte gewonnen werden, als sich zeigte, daß die Ketoester in gekühlter, verdünnter, alkoholischer Lösung kein Brom addieren, während der Enolester unter den gleichen Bedingungen Brom aufnimmt und sich nach der schönen Methode von K. H. Meyer<sup>2)</sup> mit Brom titrieren läßt. Der Erwartung gemäß, erwies sich der aus dem Natriumsalz abgeschiedene Ester als Gemisch von Keto- und Enolester, dessen Enolgehalt in frisch gefälltem Zustand etwa 20—25% beträgt und beim Aufbewahren allmählich abnimmt.

<sup>1)</sup> B. 44, 975 [1911].    <sup>2)</sup> A. 380, 212; B. 44, 2718 [1911].

Es blieb zu prüfen, ob sich analoge Verhältnisse bei anderen  $\delta$ -Cyclo-hexenon-carbonsäureestern wiederfinden und speziell, ob so die noch nicht völlig geklärten Isomerieerscheinungen am sogenannten Hagemannschen Ester<sup>1)</sup> [3-Methyl-cyclohexenon-(1)-carbonsäureester-(4)] kargestellt werden könnten.

Zu dieser Prüfung wurde zunächst der 3-Methyl-5-phenyl-cyclohexen-(2)-on-(1)-carbonsäure-äthylester-(4) herangezogen. Dieser Ester wird, wie schon Rabe<sup>2)</sup> festgestellt hat, durch Zerlegung seines Natriumsalzes in einen isomeren Ester übergeführt, der sich von dem ursprünglichen Ester durch Nicht-Krystallisierbarkeit und durch den Schmelzpunkt seines Semicarbazons unterscheidet. Dieser isomere Ester wird, wie sich in Ergänzung der Angaben Rabes nachweisen ließ, unter gleichen Bedingungen wie der labile 3.5-Diphenyl-cyclo-hexen-(3)-on-(1)-carbonsäureester-(4) in den stabilen Ester zurückverwandelt und ist zweifellos als labiler 3-Methyl-5-phenyl-cyclohexen-(3)-on-(1)-carbonsäureester-(4) aufzufassen.

Klarer noch tritt die Analogie mit dem Diphenyl-cyclohexenon-carbonsäureester hervor bei dem Methylester der 3-Methyl-5-phenyl-cyclohexen-(2)-on-(1)-carbonsäure-(4), da hier die isomeren Ketoformen beide in krystallisierter Form erhalten werden konnten.

Die isomeren Ketoester unterscheiden sich in Schmelzpunkt und Löslichkeit und liefern von einander verschiedene Semicarbazone. In ihrem Verhalten gegen Alkali, von dem der labile Ketoester etwas leichter als der stabile gelöst wird, zeigen sie nur geringe graduelle Unterschiede. Der aus dem Natriumsalz abgeschiedene Ester zeigt bei der Titration mit Brom einen Gehalt an Enolester, der sich leicht zum Ketoester II ketisiert. Die Umwandlung des labilen Ketoesters II in den stabilen Ketoester I erfolgt unter den gleichen Bedingungen wie beim Diphenyl-cyclohexenon-carbonsäureester<sup>3)</sup> mit dem einzigen Unterschied, daß sie merklich schneller verläuft.

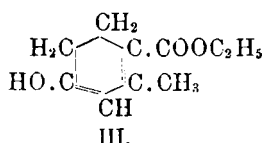
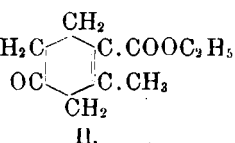
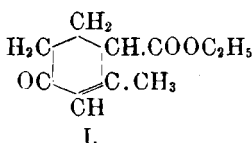
Beim Hagemannschen Ester [3-Methyl-cyclohexenon-(1)-carbonsäureester-(4)] tritt die erwartete Analogie weniger deutlich hervor.

Der nach Hagemann-Callenbach oder Rabe und Rahm<sup>4)</sup> gewonnene Ester (Callenbachs »Estergemisch«) zeigt nur ganz schwache Eisenchlorid-Reaktion und nimmt in verdünnter alkoholischer Lösung nur Spuren Brom auf; er erweist sich danach als Ketoester, der höchstens Spuren Enolester enthält.

<sup>1)</sup> Hagemann, B. 26, 876 [1893]; Callenbach, B. 30, 639 [1897]; Rabe, A. 342, 329; B. 38, 970 [1905]; Merling, A. 366, 148 und B. 38, 980 [1905].

<sup>2)</sup> Rabe, A. 342, 352. <sup>3)</sup> B. 44, 975 [1911]. <sup>4)</sup> B. 38, 970 [1905].

Durch Alkali wird er in ein Alkalisalz übergeführt, und dieses liefert bei der Zerlegung mit Mineralsäure einen enolhaltigen Ester, dessen Enolgehalt allmählich abnimmt und bei der Destillation auf Spuren zurückgeht. Der so resultierende Ester (Callenbachs<sup>1)</sup> »acider Ester«) zeigt im Verhalten gegen Eisenchlorid und Brom keinen wesentlichen Unterschied von dem ursprünglichen Ester und ist wie dieser als Ketoester mit höchstens ganz geringem Enolgehalt aufzufassen. Mit Semicarbazid liefern beide im Einklang mit Rabes<sup>2)</sup> Angaben das gleiche Semicarbazon und zeigen auch bei der Oxydation mit Permanganat keinen wesentlichen Unterschied. Beide Ester liefern ein Oxydationsprodukt, aus dem durch Ketonspaltung  $\gamma$ -Aceto-buttersäure erhalten werden konnte, die nur aus Ketoester I entstehen kann.



Ein gradueller Unterschied zwischen den Estern zeigt sich im Einklang mit Rabes Angaben im Verhalten gegen Alkali, in dem sich der »acide« Ester etwas leichter als der ursprüngliche Ester unter Salz- bildung löst.

Alle diese Beobachtungen zusammen mit den Erfahrungen bei den Analogen führen zu dem Schluß, daß durch Ketisierung des aus dem Natriumsalz in Freiheit gesetzten Enolesters primär Ketoester II entsteht, der noch leichter als seine Analogen zu Ketoester I isomerisiert wird. Da nun diese Isomerisierung ebenso wie bei den Analogen wahrscheinlich bei der Destillation unter vermindertem Druck partiell eintritt, stellt der durch Destillation erhaltene »acide« Ester Callenbachs aller Wahrscheinlichkeit nach nicht reinen Ketoester II, sondern ein Gemisch von Ketoester II mit wechselnden Mengen Ketoester I dar, während das »Estergemisch« und ebenso der »neutrale« Ester Callenbachs vermutlich als Ketoester I oder als ein im Gleichgewicht befindliches Gemisch der beiden Ketoester aufzufassen ist, in dem Ketoester I weitaus überwiegt. Weitere Versuche zur Prüfung dieser Auffassung sind in Angriff genommen.

Für den Enolester und seine Salze ergibt sich aus der Analogie mit 3.5-Diphenyl-cyclohexenon-(1)-carbonsäureester-(4) die Konstitution III, die im Einklang steht mit seiner Kupplungsfähigkeit mit Diazobenzol unter Bildung des Phenylhydrazons des 3-Methyl-cyclohexen-(3)-dion-(1.2)-carbonsäureesters-(4) und weiter gestützt wird durch den

<sup>1)</sup> B. 30, 639 [1897].

<sup>2)</sup> B. 38, 971 [1905].

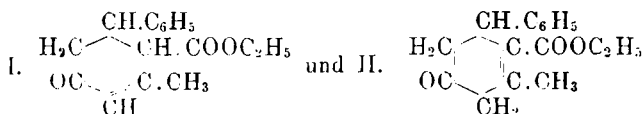
Nachweis, daß bei Einwirkung von Halogenalkyl auf das Natriumsalz Alkylierung in 2-Stellung erfolgt (vergl. die folgende Mitteilung).

Bezüglich des Verhaltens des Hagemannschen Esters gegen Alkali wurde in Ergänzung der Beobachtungen Rabes<sup>1)</sup> Folgendes festgestellt: Der Ester wird seiner Lösung in Äther-Petroläther durch Alkali bei sonst gleichbleibenden Mengen und Konzentrationsverhältnissen um so unvollständiger entzogen, je größer die angewandte Menge Äther-Petroläther ist. Und das Verteilungsverhältnis zwischen Alkali und dem indifferenten Lösungsmittel (Äther-Petroläther) wird graduell, nicht aber prinzipiell, verändert, wenn der Ester zunächst in Alkali gelöst und dann mit dem indifferenten Lösungsmittel ausgeschüttelt wird anstatt umgekehrt.

Das Verhalten des Hagemannschen Esters gegen Alkali, wie es sich aus diesen Beobachtungen und denen Rabes ergibt, erweist sich danach als wesentlich bedingt durch die hydrolytische Spaltung seiner Alkalisalze in wäßriger Lösung, die um so weiter geht, je mehr der Ester dem Gleichgewicht durch indifferente Lösungsmittel entzogen wird.

#### Experimentelles.

Die isomeren Äthylester der 3-Methyl-5-phenyl-cyclohexenon-(1)-carbonsäure-(4).



Der nach den Angaben Rabes<sup>2)</sup> durch Lösen des Esters I in alkoholischem Natriumalkoholat und Eingießen der Lösung in überschüssige, verdünnte Schwefelsäure gewonnene Ester II, der nicht krystallisiert erhalten werden konnte und ein Semicarbazon vom Schmp. 168° lieferte, wurde durch Kochen seiner alkoholischen Lösung unter Zusatz von etwas Natriumacetat und durch Destillieren in den Ester I vom Schmp. 50–55° zurückverwandelt, der weiter durch Überführung in das Semicarbazon vom Schmp. 158–160° identifiziert wurde.

Die Kupplung mit Diazobenzol (durch Eingießen einer Lösung des Esters in alkoholischem Natriumalkoholat in eine Lösung von Diazobenzolacetat) führt zum 2-Phenylhydrazon des 3-Methyl-5-phenyl-cyclohexen-(3)-dion-(1.2)-carbonsäure-äthylesters-(4). Gelbe Krystalle vom Schmp. 98–99° (aus Alkohol).

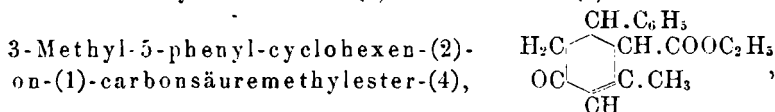
<sup>1)</sup> A. 342, 329.

<sup>2)</sup> A. 342, 352.

0.1337 g Sbst.: 9.2 ccm N (20.5°, 724.5 mm).

$C_{22}H_{22}O_3N_2$ . Ber. N 7.73. Gef. N 7.62.

Über die isomeren Methylester der 3-Methyl-5-phenyl-cyclohexenon-(1)-carbonsäure-(4).



wurde durch mehrstündiges Kochen von Benzal-bis-acetessigsäure-methylester [(3)-Methyl-(5)-phenyl-cyclohexanol-(3)-on-(1)-dicarbonsäuredimethylester-(4.6)] (farblose Nadeln vom Schmp. 183°, die durch Kondensation von Benzaldehyd und Acetessigsäure-methylester mittelst Piperidin erhalten wurden) mit einer methylalkoholischen Lösung von 1 Mol. Natriummethylat gewonnen und konnte auch aus dem Äthylester oder direkt aus Benzal-bis-acetessigsäure-äthylester durch Kochen mit Natriummethylat und Methylalkohol unter Alkylaustausch erhalten werden.

Farblose, prismatische Nadeln aus Methylalkohol vom Schmp. 89—90°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, schwer in Ligroin, kaum löslich in Wasser. Destilliert unverändert unter 20 mm bei 220—225°.

0.1500 g Sbst.: 0.4045 g  $\text{CO}_2$ , 0.0884 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_3$ . Ber. C 73.77, H 6.56.

Gef. » 73.55, » 6.59.

Der Ester zeigt in alkoholischer Lösung keine Eisenchlorid-Reaktion und nimmt bei der Titration mit Brom in stark gekühlter alkoholischer Lösung kein Brom auf, enthält also kein Enol. Dieses ist auch nach 12-stündigem Kochen des Esters in alkoholischer Lösung oder Erhitzen auf ca. 150° durch Eisenchlorid-Reaktion (schwach violettgrün) und Titration mit Brom nur in Spuren (ca. 0.3 %) nachweisbar.

Seiner ätherischen Lösung wird der Ester beim Schütteln mit 10-prozentiger Natronlauge nur spurenweise entzogen.

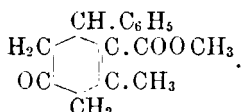
Das Semicarbazon schied sich bei der Einwirkung von essigsaurem Semicarbazid aus der wäßrig-alkoholischen Lösung im Verlauf einiger Stunden in annähernd quantitativer Menge ab und wurde durch Umkrystallisieren aus 50-prozentigem Alkohol in farblosen, glänzenden Blättchen vom Schmp. 133° gewonnen.

0.1760 g Sbst.: 22.45 ccm N (17°, 714 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}_3$ . Ber. N 13.96. Gef. N 14.07.

In methylalkoholischem Natriummethylat (1 Mol.) löst sich der Ester unter Bildung des Natriumsalzes mit intensiv gelber Farbe. Beim Eingießen dieser Lösung in gut gekühlte, überschüssige, ver-

dünnte Schwefelsäure scheidet sich der Ester als Öl aus, das sich durch intensiv grüne Eisenchlorid-Reaktion als enolhaltig erweist<sup>1)</sup>. Beim Anreiben mit wenig Methylalkohol erstarrt er größtenteils zu Krystallen, die nach dem Umkrystallisieren aus etwa 60-prozentigem Methylalkohol den Schmp. 60° zeigen und sich bei der Analyse als isomerer Ketoester II [3-Methyl-5-phenyl-cyclohexen-(3)-on-(1)-carbonsäuremethylester-(4)] erweisen:



0.2483 g Sbst.: 0.6697 g CO<sub>2</sub>, 0.1434 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 73.77, H 6.56.

Gef. » 73.56, » 6.46.

In allen Lösungsmitteln beträchtlich leichter löslich als das Isomere. Zeigt gegen Eisenchlorid und Brom in alkoholischer Lösung das gleiche Verhalten wie der stabile Ketoester und wird von Alkali etwas reichlicher als dieser gelöst.

Das Semicarbazon bildet sich langsamer als das des isomeren Esters, scheidet sich aber aus der alkoholisch-wässrigen Lösung des Esters auf Zusatz der berechneten Menge essigsauren Semicarbazids im Verlauf von 24 Stunden fast quantitativ aus. Dabei scheint sich der Ester teilweise zu Ester I zu isomerisieren, so daß in der Regel Produkte von niedrigerem Schmp. (195—200°) erhalten wurden, in denen anscheinend Gemische der isomeren Semicarbazone vorliegen. Durch Umkrystallisieren aus 50-prozentigem Alkohol wurde es in undeutlichen Krystallen vom Schmp. 210° gewonnen.

0.1148 g Sbst.: 14.6 ccm N (17°, 714 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>. Ber. N 13.96. Gef. N 14.03.

Die reziproken Umwandlungen der Ketoester in einander verlaufen ganz analog denen der isomeren Diphenyl-cyclohexenon-carbonsäureester. Der Ketoester II erweist sich auch hier als labile Form, so daß im Gleichgewicht Ketoester I weitaus überwiegt. Bei der Destillation des Esters unter vermindertem Druck, bei der der gleiche Sdp.<sub>20 mm</sub> = 220—225° wie bei Ketoester I beobachtet wurde, entstand ein Ester, der beim Umkrystallisieren aus Methylalkohol vorwiegend Ketoester I vom Schmp. 89° lieferte, aber nachweisbar auch Anteile des niedriger schmelzenden Ketoesters enthielt. Die gleiche Isomerisierung ist nachweisbar nach längerem Kochen in alkoholischer Lösung und wird wesentlich beschleunigt durch alkalische Agenzien. So vollzieht sie sich

<sup>1)</sup> Analog wie beim Hagemannschen Ester (siehe unten) ausgeführte Titrationen mit Brom ergaben wie bei diesem einen zwischen 10 und 20% schwankenden Gehalt an Enol, der allmählich zurückgeht.

ebenso wie beim labilen Diphenyl-cyclohexanon-carbonsäureester schon im Verlauf einiger Stunden bei gewöhnlicher Temperatur bei Zusatz von etwas Piperidin oder Natriumalkoholat zu der alkoholischen Lösung. In einer mit Kaliumacetat (etwa 1 Mol.) versetzten alkoholischen Lösung des labilen Ketoesters konnte nach etwa eintägigem Stehen Ketoester I in reichlicher Menge nachgewiesen werden, während die analoge Isomerisierung beim Diphenyl-cyclohexanon-carbonsäureester unter gleichen Bedingungen merklich langsamer erfolgte und erst nach mehrtägigem Stehen nachweisbar war.

Die Kupplung mit Diazobenzol, die sich in Gegenwart von überschüssigem Kaliumacetat in alkoholisch-wässriger Lösung bei dem labilen Ketoester ähnlich langsam und unvollkommen wie beim stabilen Ketoester vollzieht, erfolgt leicht und glatt beim Eingießen der alkoholischen Lösung des Natriumsalzes in essigsäure Diazobenzollösung und führt zum 2-Phenylhydrazon des 3-Methyl-5-phenyl-cyclohexen-(3)-dion-(1.2)-carbonsäure-äthylesters-(4). Gelbe Krystalle aus Alkohol vom Schmp. 102°.

0.1822 g Sbst.: 12.8 ccm N (18°, 721 mm).

$C_{21}H_{20}O_3N_2$ . Ber. N 8.06. Gef. N 7.79.

#### Über den Hagemannschen Ester.

Verhalten gegen Brom. Der ursprüngliche Ester (Callenbachs »Estergemisch«) und ebenso der nach den Angaben Callenbachs und Rabes aus dem Natriumsalz gewonnene (destillierte) Ester (Callenbachs »acider« Ester) entfärben in gekühlter, verdünnt-alkoholischer Lösung nur Spuren von Brom, die weniger als 1% des auf Enolester berechneten Broms ausmachen. Wird aber die Lösung des Esters in etwas überschüssigem, alkoholischem Natriumalkoholat in überschüssige, verdünnte, alkoholische Salzsäure unter guter Kühlung eingetragen, so resultiert eine Lösung, die bei der Titration mit Brom einen Enolgehalt zeigt, der bei Parallelversuchen zwischen 10–20% schwankte und allmählich zurückging.

I. 0.3826 g Ester werden in der angegebenen Weise aus dem Natriumsalz in Freiheit gesetzt und die erhaltene Lösung in zwei gleiche Teile geteilt. Die erste Hälfte, direkt titriert, verbraucht 2.1 ccm  $\frac{1}{10}$ -Bromlösung = 10% der Theorie; die zweite, nach 12 Stdn. titriert, verbraucht 1.5 ccm  $\frac{1}{10}$ -Bromlösung = 7% der Theorie.

II. 0.4088 g Ester, ebenso aus dem Natriumsalz abgeschieden, verbrauchten 9 ccm  $\frac{1}{10}$ -Bromlösung = 20% der Theorie.

Verhalten gegen Alkali. Je 2 g Ester wurden in der angegebenen Menge (bei Versuch I in 10 ccm, bei Versuch II in 90 ccm) eines Gemisches gleicher Teile Äther und Petroläther gelöst und mit 10 ccm einer auf –15° abgekühlten, 10-prozentigen Natronlauge eine Minute lang kräftig durchgeschüttelt. Dann wurde die wässrig-alka-

lische Lösung sofort in überschüssige verdünnte Schwefelsäure unter Eiskühlung einlaufen gelassen und der ausgeschiedene Ester mit Äther gesammelt.

Versuch III: 2 g Ester wurden in 10 ccm auf  $-15^{\circ}$  gekühlter 10-prozentiger Natronlauge unter Umschütteln gelöst und mit 90 ccm eines Gemisches gleicher Teile Äther und Petroläther eine Minute kräftig durchgeschüttelt.

Es wurden erhalten:

aus der alkalischen Lösung . . . bei I. ca. 1.3 g, II. ca. 0.2 g, III. 0.6 g.  
 „ „ Äther-Petroläther-Lösung . „ I. „ 0.5 „, II. „ 1.7 „, III. 1.2 „.

Ein Parallelversuch zu II mit dem aus dem Natriumsalz regenerierten, nicht destillierten Ester ergab bei Einhaltung der gleichen Versuchsbedingungen ähnliche Zahlen wie III: aus der alkalischen Lösung 0.5 g, aus der Äther-Petroläther-Lösung 1.4 g.

#### Oxydation der Ester mit Kaliumpermanganat.

Je 1.8 g Ester, in viel Eiswasser suspendiert, wurden mit 2 Mol. Kaliumpermanganat in 5-prozentiger Lösung allmählich unter Kühlung versetzt, wobei die Farbe des Permanganats momentan verschwand. Die vom Braunstein abfiltrierte Lösung wurde nach Zusatz von 1 Mol. Natronlauge eingengt, dann mit 1 Mol. Salzsäure versetzt, bis zum Aufhören der Kohlensäure-Entwicklung kurz zum Sieden erhitzt und mit Semicarbazid-chlorhydrat in geringem Überschuß versetzt. Der ausfallende Niederschlag wurde nach dem Umkrystallisieren durch Schmp.  $170^{\circ}$  und Titration als  $\gamma$ -Aceto-buttersäure-semicarbazon identifiziert. Ursprünglicher Ester und »aciden« Ester zeigten keine wesentlichen Unterschiede; die Ausbeute an Semicarbazon betrug beim ursprünglichen Ester nur ca. 50 % der Theorie und war beim »aciden« Ester noch etwas geringer.

Verhalten gegen Semicarbazid. Alle Versuche, isomere Semicarbazone zu gewinnen, blieben erfolglos; es entstand immer — auch als die Lösung des Esters in Natriumalkoholat unter guter Kühlung in die Lösung von überschüssigem Semicarbazid-chlorhydrat unter Zusatz von Essigsäure eingetragen wurde — das von Rabe und Rahm<sup>1)</sup> beschriebene Semicarbazon vom Schmp.  $169^{\circ}$ .

Die Kupplung des Hagemannschen Esters mit Diazobenzol, die nicht glatt in alkoholisch-wäßriger, essigsaurer Lösung bei Gegenwart von überschüssigem Kaliumacetat erfolgt, vollzieht sich glatt beim Eingießen einer alkalischen Lösung des Esters in eine mit überschüssiger Essigsäure versetzte Lösung von Diazobenzolacetat und führt zum 2-Phenylhydrazon des 3-Methyl-cyclohexen-(3)-dion-(1.2)-carbonsäure-äthylesters-(4).

<sup>1)</sup> B. 38, 971 [1905].



Gelbe bis rotgelbe Tafeln vom Schmp. 83–84° aus Alkohol. Kaum löslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol, leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform.

0.1423 g Sbst.: 0.3484 g CO<sub>2</sub>, 0.0796 g H<sub>2</sub>O. — 0.1131 g Sbst.: 10 ccm N (15°, 715.5 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 67.13, H 6.10, N 9.79.

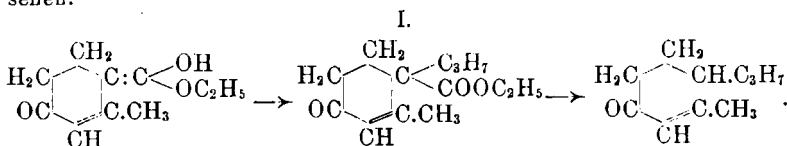
Gef. » 66.76, » 6.26, » 9.86.

### 352. W. Dieckmann: Über die Alkylierung der $\delta$ -Cyclohexenon-carbonsäureester und die Konstitution des Menthenons aus Hagemannischem Ester.

[Mitteilung aus dem Chem. Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 14. August 1912.)

Die Frage nach der Konstitution des von Callenbach<sup>1)</sup> aus dem *i*-Propylderivat des Hagemannschen Esters erhaltenen Menthenons ist durch den von Rabe und Rahm<sup>2)</sup> und von Merling<sup>3)</sup> erbrachten Nachweis, daß der Hagemannsche Ester als  $\delta$ -Cyclohexenon-carbonsäureester [3-Methyl-cyclohexen-(2)-on-(1)-carbonsäureester-(4)] aufzufassen ist, nicht entschieden, hängt vielmehr ab von der Frage, welche der drei möglichen Konstitutionsformeln dem Enol des Hagemannschen Esters resp. dessen Salzen zuzuschreiben ist. Rabe<sup>4)</sup> gibt dem Salz des Hagemannschen Esters die Formel I, woraus sich für das *i*-Propylderivat und das Menthenon die unter I aufgeführten Formeln ergeben, wie sie in neuerer Zeit Kötze und Anger<sup>5)</sup> als bewiesen ansehen.



Merling und Welde<sup>6)</sup> erteilten dem Enolester resp. dessen Salz die Konstitution II und vertreten auf Grund ihrer Beobachtungen am analogen Isophoron-carbonsäureester [2.5.5-Trimethyl-cyclohexen-(2)-on-(1)-carbonsäureester-(4)] die Ansicht, daß die *i*-Propylgruppe zunächst an den Sauerstoff tritt und erst bei der Destillation der durch Verseifung des

<sup>1)</sup> B. 30, 639 [1897].

<sup>2)</sup> B. 38, 970 [1905].

<sup>3)</sup> B. 38, 980 [1905].

<sup>4)</sup> A. 342, 329 [1905].

<sup>5)</sup> B. 44, 466 [1911].

<sup>6)</sup> A. 366, 149 [1909].