

Weise in das p-Menthanon-3-ol-2 übergeführt. Siedepunkt<sub>17 mm</sub> 139°.

0,1430 g gaben 0,3701 CO<sub>2</sub> und 0,1374 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	Gef.
C	70,59	70,58
H	10,59	10,75

Dieses Oxy-2-p-menthon-3 ist isomer mit dem aus dem Chlor-4-methyl-1-isopropyl-4-cyclohexanon-3 (Chlor-4-p-menthon-3) von Kötz und Steinhorst gewonnenen Oxy-4-p-menthon-3.

## Ungesättigte Ringketone;

von *Arthur Kötz.*

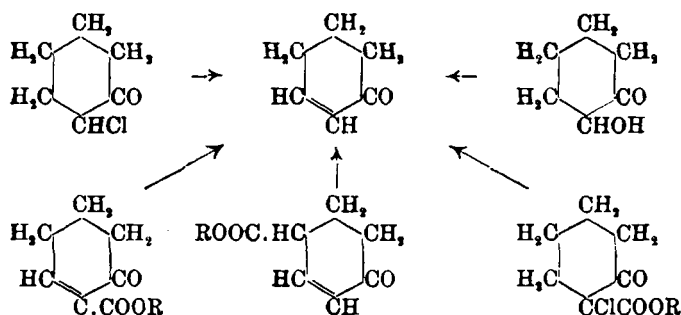
### Über Cyclohexen-2-one-1 und das Cyclohepten-2-on-1 (Tropilen),

von *A. Kötz, K. Blendermann, F. Mähner und R. Rosenbusch.*

(Eingelaufen am 21. Juni 1913).

Unsere Versuche bezweckten, Vergleiche zu ziehen zwischen Vertretern der Cyclopentan-, -hexan- und -heptanreihe, und zwar interessierte hauptsächlich die Frage nach ihrer Bildung aus:

1.  $\alpha$ -Halogenketonen unter Abspaltung von Halogenwasserstoff,
2.  $\alpha$ -Oxyketonen unter Abspaltung von Wasser,
3. ungesättigten Keton-1-carbonestern-2 (oder -4) durch Verseifung und Abspaltung von Kohlensäure,
4.  $\alpha$ -Halogen- $\beta$ -ketoncarbonestern durch Verseifung und Abspaltung von Halogenwasserstoff und Kohlensäure.



### Ungesättigte Ringketone aus $\alpha$ -Halogenketonen.

Festgestellt wurde, daß Jodwasserstoff leichter als Bromwasserstoff und dieser leichter als Chlorwasserstoff abgespalten wird und daß die Schwierigkeit Halogenwasserstoff abzuspalten vom Halogenpentanon zum Halogenheptanon wächst, was mit Wallachs<sup>1)</sup> Beobachtung, daß der Siebenring eine geringere Neigung zur Herstellung einer Doppelbindung im Ring zeigt als der Sechsering, in Einklang gebracht werden kann. Angewendet wurden zur Bindung des Halogenwasserstoffes primäre, sekundäre und tertiäre Basen wie Anilin, Benzylamin, Semicarbazid, Methylanilin, Dimethylanilin oder Natriumacetat und Eisessig; Wasser muß wegen der Bildung von Oxyketonen vermieden werden; am besten eignet sich Anilin und Trimethylamin. Das Nähere geht aus Kapitel II der Dissertation<sup>2)</sup> von Rosenbusch hervor. Keiner der von uns eingeschlagenen Wege (Dissertation S. 60—62) führte vom  $\alpha$ -Chlorpentanon oder  $\alpha$ -Brompentanon zur Reingewinnung des Cyclopenten-2-ons-1, das nach Angaben von M. Godchot und F. Taboury<sup>3)</sup> aus Chlorcyclopentanone bei der Destillation unter gewöhnlichem Drucke, am besten in Gegenwart von überschüssigem Diäthylanilin, als Flüssigkeit vom Siedep. 135—136° entsteht, obwohl sich die

<sup>1)</sup> Diese Annalen 345, 144 (1905).

<sup>2)</sup> Göttingen 1911.

<sup>3)</sup> Compt. rend. 156, 332—334 (1913).

berechnete Menge Halogenwasserstoff an die angewendete Base gebunden vorfand.

Als bester Weg für die Bildung des *Cyclohexen-2-ons-1* erwies sich nach eingehenden Untersuchungen von Rosenbusch (Dissert. S. 63—66), die von Kötzt und Grethe<sup>1)</sup> angegebene Methode der Einwirkung von Anilin auf  $\alpha$ -Bromcyclohexanon. Aus  $\alpha$ -Bromsuberon und Anilin gewann Kárpáti kleine Mengen  $\alpha,\beta$ -*Cycloheptonon* (Tropilen); die Versuche Rosenbuschs (Diss. S. 67), durch Variation der Methode bessere Ausbeuten zu erzielen, scheiterten an der Schwierigkeit Bromsuberon rein zu gewinnen und der sehr festen Bindung des Broms im Siebenringketon.

Die Beständigkeit der  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketone nimmt von der Fünfringreihe zur Siebenringreihe bedeutend zu. Die in Parallele stehende Abnahme der Kondensationsfähigkeit (Verharzung) steht im Einklang mit der Beobachtung Wallachs<sup>2)</sup>, daß die Fähigkeit der *gesättigten* cyclischen Ketone zur Selbstkondensation, wobei Verbindungen entstehen, die dem Mesityloxyd und Phoron entsprechen, vom Pentanon zum Suberon stark abnimmt. Auch konnte der mit Bildung des Mesitylens aus Aceton vergleichbare Zusammentritt dreier Moleküle, wobei der Sauerstoff *jedes* Moleküls als Wasser austritt, bis jetzt leicht beim Pentanon, schwerer beim Hexanon, nicht beim Suberon verwirklicht werden. Auch bei der Kondensation der Ketone mit Aldehyden<sup>3)</sup> zeigte sich, wie die Induktionsfähigkeit des Carbonyls auf benachbarte Methylengruppen mit der Ringerweiterung abnimmt.

Das *Cyclohepten-2-on-1*, von dessen Darstellung aus Bromsuberon oben die Rede war, interessierte ganz besonders, da seine Identität mit dem Tropilen<sup>4)</sup> von Will-

<sup>1)</sup> Journ. prakt. Chem. 80, 493 (1909).

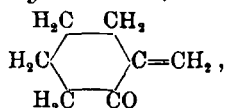
<sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 29, 2963 (1896).

<sup>3)</sup> v. Martius, Diss. Göttingen 1908.

<sup>4)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 44, 465 (1911).

stätter als wahrscheinlich betrachtet wurde. Die Konstitution als *Tetrahydrobenzaldehyd* kam nicht mehr in Betracht, als Willstätter durch Darstellung einer Benzal- und Oxymethylenverbindung das *Vorhandensein der Gruppe*  $-\text{CO}-\text{CH}_2-$  nachwies.

Die Reduktionsversuche hatten bisher noch nicht vom Tropilen zum Suberon geführt. Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig war zwar ein Keton,  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}$ , entstanden; es war aber ein Isomeres des Suberons; Willstätter sprach es als ein Methylcyclohexanon an. Man konnte dessen Bildung zweifach deuten: entweder stellt das Tropilen ein ungesättigtes Methylcyclohexanon vor — hier käme wegen der Oxydation zur n-Adipinsäure nur ein *Methencyclohexanon*,



in Betracht — oder bei dem *Erhitzen* mit Zink und Eisessig findet die Umlagerung des Siebenringes zum methylierten Sechsring statt. (Vgl. die Bildung von Hexahydrotoluol bei der Behandlung von Suberyljodid mit Jodwasserstoff<sup>1)</sup>).

Wir stellten durch die Reduktion des *Tropilens* zu *Suberon* nach der Paalschen Methode, bei der Umlagerungserscheinungen äußerst unwahrscheinlich sind, die Konstitution als Cyclohepten-2-on-1 fest. Die Reduktion des Tropilens, dessen Siedepunkt mit dem aus Bromsuberon dargestellten und auf gleiche Weise reduzierten Cyclohepten-2-on-1 übereinstimmte, verlief ebenso *schnell* als — wie die Messung des verbrauchten Wasserstoffs zeigte — *quantitativ*. Das Reduktionsprodukt lieferte ein Semicarbazon<sup>2)</sup>, das, wie Schmelzpunkt, Mischproben und Analysen unzweifelhaft zeigten, mit dem des Suberons identisch ist.

<sup>1)</sup> Aschan, Chemie der alicyclischen Verbindungen, S. 239.

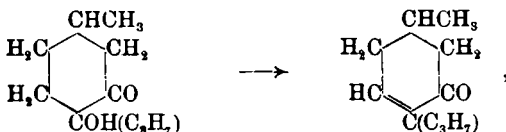
<sup>2)</sup> Schmelzpunkt des Suberonsemicarbazons  $163^\circ$  (Zelinsky), des Methyl-2-cyclohexanonsemicarbazons  $191-192^\circ$  (Wallach).

*Ungesättigte Ringketone aus  $\alpha$ -Oxyketonen.*

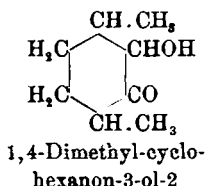
In der Abhandlung von Kötzt und Steinhorst<sup>1)</sup> finden sich Angaben über die Überführung von  $\alpha$ -Oxyketonen des o-, m-, p-Methylcyclohexanons, des p-Menthons-3 und des p-Menthons-2 (Tetrahydrocarvons) mittelst entwässelter Oxalsäure in  $\alpha, \beta$ -ungesättigte Ringketone, deren Konstitutionsbestimmung einen Beweis für die *Stellung der Hydroxylgruppe* in den Cyclohexanonen erbrachte. Blendermann stellte das Oxy-2-p-menthon-3 dar, das mit dem Oxy-4-p-menthon-3 Steinhorsts isomer ist, und wollte daraus das  $\Delta^1$ -p-Menthenon-3 gewinnen.



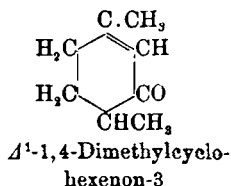
Da ihm diese Umsetzung nicht glückte, während Steinhorst das  $\Delta^4$ -p-Menthenon erhielt,



lag der Gedanke nahe, daß für das Gelingen der Reaktion die Stellung der OH-Gruppe an einem *tertiären* Kohlenstoffatom Bedingung sei. Diese Annahme wurde jedoch dadurch widerlegt, daß es Blendermann gelang, aus dem



das

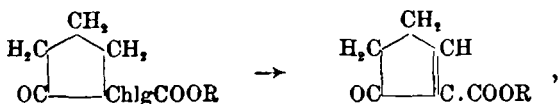


zu gewinnen.

<sup>1)</sup> Diese Annalen 379, 1 (1911).

*Ungesättigte Ringketone aus ungesättigten  
Keton-1-carbonestern-2 (oder -4).*

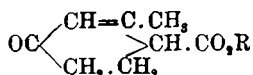
Über die Bildung von ungesättigten Cycloketon-carbonestern-2 aus Halogen-2-cycloketon-1-carbonestern-2 der 5-, 6- und 7-Ringreihe, wie z. B.:



liegen Versuche von Kötzt und seinen Schülern Rosenbusch (Diss.), Götz<sup>1)</sup>, Grethe<sup>1)</sup> und Kárpáti (Diss.) vor.

Aus diesen Estern durch Verseifung und Abspaltung von Kohlensäure Cyclohexen-2-one-1 zu erhalten, gelang Kötzt und Grethe<sup>1)</sup> bei dem Cyclohexen-2-on-1-carbonester-2 ( $\Delta^{2,6}$ -Dihydrosalicylsäureester) und Methyl-5-cyclohexen-2-on-1-carbonester-2 (Methyl-4- $\Delta^{2,6}$ -dihydrohomosalicylsäureester).

Die ungesättigten Cycloketoncarbonester-4, wie z.B. der

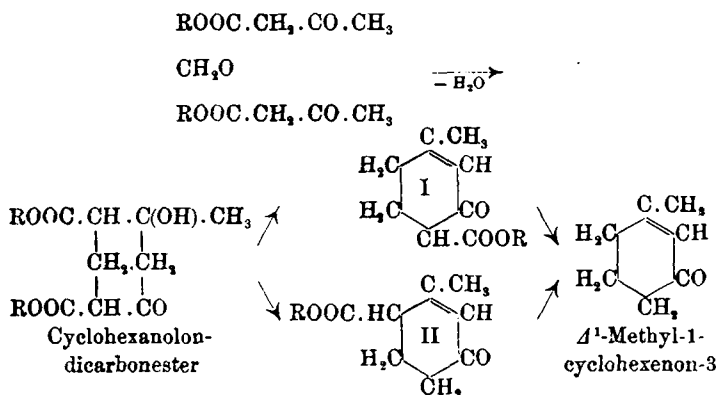


Methyl-3-cyclohexen-2-on-1-carbonester-4 sind näher von Hagemann<sup>2)</sup>, Callenbach<sup>2)</sup> und Rabe<sup>3)</sup> untersucht worden. Durch Verseifen und Abspalten von  $\text{CO}_2$  geben sie ebenfalls  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Ringketone. Für Kötzt, Anger und Mähner hatte der obige Ester wegen der aus seinen Alkylierungsprodukten zu erhaltenen ungesättigten und gesättigten Ketone Interesse; die Frage nach der Gewinnung eines der bisher noch unbekannten *o*-Menthone spielte dabei eine Rolle. Aus Formaldehyd (bzw. Methylenjodid) + 2 Mol. Acetessigester entsteht nämlich nach Knoevenagel (bzw. Hagemann) Cyclohexanolondicarbonester:

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 80, 496 448 (1909).

<sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 30, 639 (1897).

<sup>3)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 38, 970 (1905).



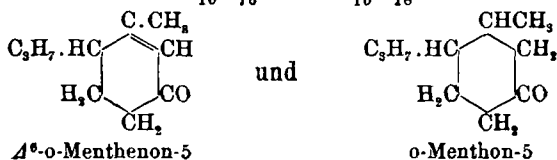
Dieser Dicarbonester geht unter Abspaltung von  $\text{H}_2\text{O}$  und einer  $\text{COOC}_2\text{H}_5$ -Gruppe in den Methyl-3-cyclohexen-2-on-1-carbonester-4 (II) über. Daß nicht der Methyl-3-cyclohexen-2-on-1-carbonester-6 (I) vorliegt, geht daraus hervor, daß der Ester nach Einführung der Isopropylgruppe und Verseifung und Abspaltung von  $\text{CO}_2$  nicht das in p-Menthon-3 überzuführende  $\Delta^1$ -p-Menthenon-3:



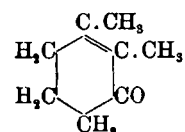
gab, sondern ein *Menthenon* lieferte, dessen Reduktionsprodukt ein Keton  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$  mit anderen Eigenschaften ist. Kötze und Anger vertraten die Ansicht, daß im Methyl-3-cyclohexen-2-on-1-carbonester-4 das unter dem Einfluß der reaktivierenden Gruppen  $-\text{COOR}$  und  $-\text{C}=\text{C}-$  stehende tertiäre Wasserstoffatom am C-Atom 4

$$\begin{array}{c}
 \text{H} \\
 | \\
 \text{CH}_3
 \end{array}$$

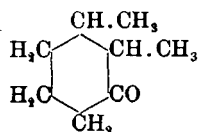
durch die Isopropylgruppe ersetzt werde und den daraus sich ableitenden Ketonen  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$  und  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$  die Konstitution



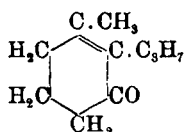
entspräche. Die Oxydationen des Menthenons durch Dieckmann<sup>1)</sup> einerseits, des — durch Methylierung des Methyl-3-cyclohexen-2-on-1-carbonesters-4 gewonnenen, bisher unbekannten — *Dimethylcyclohexenons* durch Kötzt und Mähner<sup>2)</sup> andererseits ließen jedoch erkennen, daß der Ersatz des am C-Atom 2 befindlichen tertiären Wasserstoffatoms durch Isopropyl oder Methyl erfolgt. Den ungesättigten Dimethyl- bzw. Methylisopropylketonen und daraus gewonnenen gesättigten Dimethyl- bzw. Methylisopropylketonen kommen hiernach die folgenden Formelbilder zu:



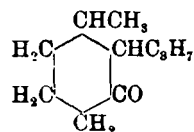
Dimethyl-1,2-cyclohexen-1-on-3



1,2-Dimethylcyclohexanon-3

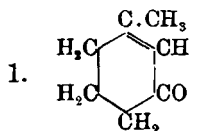


Methyl-1-isopropyl-2-cyclohexen-1-on-3



Methyl-1-isopropyl-2-cyclohexanon-3, *o*-Menthon-3

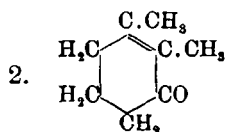
Die Oxydation mit kalter Kaliumpermanganatlösung führte nämlich beim



Methyl-1-cyclohexen-1-on-3

nach Hagemann

zu  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot (\text{CH}_2)_3 \text{COOH}$  und  $\text{CO}_2$ ,  
 $\gamma$ -Acetobuttersäure



Dimethyl-1,2-cyclohexen-1-on-3

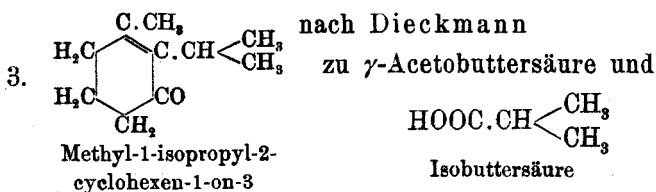
nach Kötzt und Mähner

zu  $\gamma$ -Acetobuttersäure und

$\text{HOOC} \cdot \text{CH}_3$   
Essigsäure,

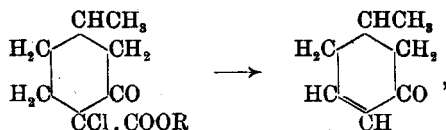
<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 45, 2697 (1912)



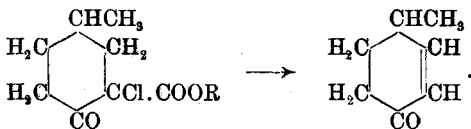


### Ungesättigte Ringketone aus $\alpha$ -Halogen- $\beta$ -ketoncarbonestern.

Über die Gewinnung von  $\alpha$ -Halogen- $\beta$ -ketoncarbonestern der 5-, 6- und 7-Ringreihe liegen Untersuchungen von Kötzt und seinen Schülern Götzt, Schüler, Kárpáti, Rosenbusch, Grube-Einwald usw. (siehe deren Dissertationen, Göttingen) vor. Von ihnen gelangten Grethe und Grube-Einwald durch Verseifung und Abspaltung von Halogenwasserstoff und Kohlensäure zu  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Ringketonen. Grethe<sup>1)</sup> gewann das — dem im vorigen Abschnitt erwähnten Methyl-1-cyclohexen-1-on-3 isomere — Methyl-1-cyclohexen-4-on-3 aus dem Methyl-1-chlor-4-cyclohexanon-3-carbonester-4,



Grube-Einwald<sup>2)</sup> das Methyl-1-cyclohexen-2-on-4 aus dem Methyl-1-chlor-3-cyclohexanon-4-carbonester-3,



## Experimenteller Teil.

### Cyclohexen-2-on-1.

Zu den Angaben von Kötzt und Grethe<sup>3)</sup> über die Bindung des überschüssigen Anilins (bei der Gewinnung

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 80, 498 (1909).

<sup>2)</sup> Diss. Göttingen S. 25 (1913).

<sup>3)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 80, 493 (1909).

des Cyclohexen-2-ons-1 aus  $\alpha$ -Bromhexanon) durch eine titrierte ätherische Chlorwasserstofflösung ist folgendes hinzuzufügen: Man muß den Kuchen von bromwasserstoffsäurem Anilin abfiltrieren, ehe man die ätherische Chlorwasserstofflösung tropfenweise zugibt, da sie sonst sehr langsam zum Anilin dringen kann. Ein nachheriges Zerkleinern des Kuchens hat nämlich eine plötzliche sehr stürmische Reaktion zur Folge, die zur Verharzung des Hexenons führt. Auch ist zweckmäßig, den Gehalt des Äthers an Chlorwasserstoff nur annähernd zu bestimmen, und die Zugabe von salzsaurem Äther zu unterbrechen, sowie saure Reaktion eintritt, da ein Überschuß das Zusammenballen des schön ausgefallenen Anilinchlorhydrats zu einer klebrigen Masse infolge Kondensation des Hexenons bedingt.

*Cyclohepten-2-on-1 oder Tropilen.*

Es wurde von Kárpáti und Rosenbusch<sup>1)</sup> aus  $\alpha$ -Bromsuberon und Anilin gewonnen. Für die Gewinnung des Tropilens aus Tropidinjodmethylat wendet Rosenbusch anstatt des Ladenburgschen Kalinatrons, das die Retorte sehr angreift, Natronkalk mit gutem Erfolge an. Seine Reduktion nach Paal zum Suberon verläuft glatt und sehr schnell. Sein Oxim, aus Ligroin umkrystallisiert, schmilzt von 80—88°.

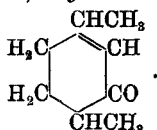
0,1072 g gaben 0,2633 CO<sub>2</sub> und 0,0899 H<sub>2</sub>O.

0,1065 g „ 10,2 ccm Stickgas bei 20° und 759 mm Druck.

0,0444 g „ 4,85 ccm „ „ 19° „ 756 mm „ .

	Ber. für C <sub>7</sub> H <sub>11</sub> ON	Gef.
C	67,14	66,99
H	8,87	9,31
N	11,21	11,14 11,39

*Dimethyl-1,4-cyclohexen-1-on-3,*



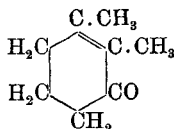
<sup>1)</sup> Diss. S. 67.

Blendermann erhitzte das von ihm dargestellte Dimethyl-1,4-cyclohexanon-3-ol-2 mit wasserfreier Oxalsäure eine Stunde lang auf  $110^{\circ}$ . Mit Wasserdampf wurde das gebildete Keton in guter Ausbeute übergetrieben. Bei  $75^{\circ}$  und 19 mm Druck siedet es als wasserklares, stark lichtbrechendes, angenehm würzig, ähnlich wie Menthon riechendes Öl.

0,1660 g gaben 0,4732  $\text{CO}_2$  und 0,1456  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}$	Gef.
C	77,42	77,74
H	9,68	9,84

*Dimethyl-1,2-cyclohexen-1-on-3,*



Der Hagemannsche Ester, Methyl-3-cyclohexen-2-on-1-carbonester-4, wird mit Natriumäthylat und Methyljodid in den Dimethyl-2,3-cyclohexen-2-on-1-carbonester-4 übergeführt. Dieser siedet unter 13 mm Druck bei  $144\text{--}146^{\circ}$ .

0,1213 g gaben 0,2991  $\text{CO}_2$  und 0,0890  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_3$	Gef.
C	67,23	67,25
H	8,23	8,21

Sein *Semicarbazon* bildet sich schnell, schmilzt bei  $202^{\circ}$  und ist schwer in Methylalkohol löslich.

0,1034 g gaben 0,2159  $\text{CO}_2$  und 0,0704  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,0931 g „ 13,0 ccm Stickgas bei  $12^{\circ}$  und 751 mm Druck.

	Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_3$	Gef.
C	56,88	56,94
H	7,56	7,62
N	16,60	16,43

Das *Oxim* schmilzt bei  $109\text{--}110^{\circ}$ .

0,0938 g gaben 0,2190  $\text{CO}_2$  und 0,0716  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,1573 g „ 9,15 ccm Stickgas bei  $10^{\circ}$  und 747 mm Druck.

	Ber. für $C_{11}H_{17}NO_3$	Gef.
C	62,51	62,35
H	8,12	8,36
N	6,64	6,83

Zur Gewinnung des *Dimethyl-1,2-cyclohexen-1-ons-3* aus dem Dimethyl-2,3-cyclohexen-2-on-1-carbonester-4 wurden 10 g Ester mit 3 g Ätzkali, die in 30 ccm Alkohol gelöst waren, 8 Stunden gekocht. Aus dem Kaliumsalz schied Schwefelsäure die Säure aus, und diese ging im Vakuum unter Kohlensäureabspaltung bei 60—70° in das Dimethylcyclohexanon über. Es siedete bei 118 bis 119° unter 12 mm Druck. Sein Semicarbazon bildet sich schnell und schmilzt (unter Zersetzung) bei 225°.

0,1306 g gaben 0,2846  $CO_2$  und 0,1002  $H_2O$ .

0,0976 g „ 20,7 ccm Stickgas bei 22° und 743 mm Druck.

	Ber. für $C_9H_{15}N_3O$	Gef.
C	59,62	59,43
H	8,35	8,59
N	23,20	23,38

#### *Dimethyl-2,3-cyclohexanon-1-carbonester-4*

wird durch Reduktion des Dimethyl-2,3-cyclohexen-2-on-1-carbonesters-4 nach Paal als ein Öl vom Siedep. 256 bis 258° erhalten. Sein Semicarbazon bildet sich schnell, schmilzt bei 210—211° unter Zersetzung und ist identisch mit dem nach Paal reduzierten Semicarbazon des ungesättigten Esters.

0,0965 g gaben 0,1987  $CO_2$  und 0,0740  $H_2O$ .

0,1478 g „ 21,6 ccm Stickgas bei 18° und 748 mm Druck.

	Ber. für $C_{12}H_{21}N_3O_3$	Gef.
C	56,43	56,16
H	8,29	8,58
N	16,47	16,60

Ein Oxim des gesättigten Esters konnte nicht erhalten werden.

#### *Dimethyl-1,2-cyclohexanon-3*

wurde aus dem Dimethyl-1,2-cyclohexen-1-on-3 durch Reduktion nach Paal gewonnen. Es siedet unter 11 mm

bei 84°, wie das von Anger auf anderem Wege gewonnene Keton.

0,1250 g gaben 0,3484 CO<sub>2</sub> und 0,1265 H<sub>2</sub>O.

	Ber für C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O	Gef.
C	76,12	76,02
H	11,19	11,32

Sein Semicarbazon bildet sich langsamer als das des Dimethylhexenons, ist aber leichter in Methylalkohol löslich. Es schmilzt bei 203—204°.

0,1061 g gaben 0,2292 CO<sub>2</sub> und 0,0892 H<sub>2</sub>O.

0,1173 g gaben 23,8 ccm Stickgas bei 17° und 746 mm Druck.

	Ber. für C <sub>9</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O	Gef.
C	58,96	58,91
H	9,36	9,41
N	22,95	23,10

#### *Abbau des Dimethyl-1,2-cyclohexen-1-ons-3 durch Oxydation.*

Eine Mischung von 1,5 g Dimethylcyclohexenon mit 400 ccm Wasser wurde durch eingetragene Eisstückchen gekühlt, so daß die Temperatur nicht über 6° stieg. Zu dieser Mischung tropfte eine Lösung von 3,82 g Kaliumpermanganat in 100 ccm Wasser. Der gebildete Braunstein wurde abfiltriert und das noch schwach bräunliche Filtrat mit schwefliger Säure entfärbt. Die Lösung wurde bis auf etwa 20 ccm eingedampft und mit einem geringen Überschuß von Semicarbazidchlorhydrat (ohne Zusatz von Natriumacetat) gefällt. Nach kurzem Schütteln schied sich das *Semicarbazon* der *γ-Acetobuttersäure* aus und wurde aus Methylalkohol umkrystallisiert. Schmelzp. 175° (nach Vorländer<sup>1</sup>) gegen 180°, nach Dieckmann<sup>2</sup>) gegen 170°).

0,1135 g gaben 0,1873 CO<sub>2</sub> und 0,0738 H<sub>2</sub>O.

0,1125 g „ 22,3 ccm Stickgas bei 20° und 755 mm Druck.

	Ber. für C <sub>7</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	Gef.
C	44,89	45,01
H	7,00	7,28
N	22,46	22,43

<sup>1</sup>) Diese Annalen 294, 269 (1896).

<sup>2</sup>) Ber. d. d. chem. Ges. 45, 2704 (1912).

Im Filtrat des Semicarbazons wurde die Essigsäure mittelst der Kakodyl- und Essigesterreaktion nachgewiesen.

*Methyl-3-isopropyl-2-cyclohexanon-1-carbonester-4.*

Der Methyl-3-isopropyl-2-cyclohexen-2-on-1-carbonester-4 von Callenbach<sup>1)</sup> wurde nach Paal reduziert. Das Reduktionsprodukt siedet bei 268—270° oder unter 14 mm Druck bei 142—144°.

0,1192 g gaben 0,3020 CO<sub>2</sub> und 0,1064 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub>	Gef.
C	68,97	69,10
H	9,81	9,99

Der Versuch, von diesem Ester zum o-Menthon-3 zu gelangen, scheiterte an der schwierigen Verseifbarkeit.

*o-Menthon-3 (Methyl-1-isopropyl-2-cyclohexanon-3).*

Das Isopropylmethylcyclohexenon Callenbachs, für das nach Dieckmanns und unseren Untersuchungen die Konstitution als Methyl-1-isopropyl-2-cyclohexen-1-on-3 nachgewiesen ist, wurde nach Paal reduziert. Das entstandene Menthon wurde mit Wasserdampf destilliert, ausgesalzen, ausgeäthert und mit Natriumsulfat getrocknet. Das Menthon riecht schwach pfefferminzartig und hat den Siedepunkt, den Kötze und Anger schon angeben, 204° oder 95—96° unter 25 mm Druck.

0,1712 g gaben 0,4486 CO<sub>2</sub> und 0,1836 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	Gef.
C	77,85	77,84
H	11,77	12,00

Das Semicarbazon bildet sich schnell; es schmilzt bei 204—205°.

0,1025 g gaben 0,2347 CO<sub>2</sub> und 0,0920 H<sub>2</sub>O.

0,1203 g „ 21,4 ccm Stickgas bei 20° und 756 mm Druck.

	Ber. für C <sub>11</sub> H <sub>21</sub> N <sub>2</sub> O	Gef.
C	62,50	62,45
H	10,02	10,04
N	19,90	20,15

Ein Oxim konnte nicht erhalten werden.

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 30, 643 (1897).

*Methyl-1-cyclohexen-2-on-4.*

15 g Methyl-1-chlor-3-cyclohexanon-4-carbonester-3 wurden mit 30 g Eisessig und wasserfreiem Natriumacetat eine Stunde lang zum Sieden erhitzt. Nach Zusatz von Wasser und Übersättigen mit Natriumhydroxyd wurde  $\frac{1}{2}$  Stunde erhitzt und das Methyl-1-cyclohexen-2-on-4 durch Wasserdampfdestillation erhalten. Unter 13 mm Druck ging bei 81—85° ein helles Öl über, das mit dem von Kötze und Steinhorst gewonnenen im Siedepunkt übereinstimmte.

0,1842 g gaben 0,5180 CO<sub>2</sub> und 0,1505 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O	Gef.
C	76,36	76,49
H	9,16	9,11

## Über die Konstitution der sogenannten $\alpha$ - und $\beta$ -Halogendiphenacyle;

von Oskar Widman.

[Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität  
Upsala.]

(Eingelaufen am 25. Mai 1913.)

Vor einigen Jahren habe ich<sup>1)</sup> erwiesen, daß die sogenannten  $\alpha$ - und  $\beta$ -Halogendiphenacyle nicht die von C. Paal und H. Schulze<sup>2)</sup> angegebenen Formeln haben könnten. Es war mir damals nicht bekannt, daß schon früher W. Lloyd Evans<sup>3)</sup> aus beinahe denselben Gründen wie ich Einwendungen gegen die Auffassung der ge-

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 3261 (1909).

<sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 2386 (1903).

<sup>3)</sup> Amer. chem. Journ. **35**, 115 (1906).