- AlCl_3 : gallertartige Trübung;
 ZnCl_2 : Niederschlag, löslich beim Kochen, beim Erkalten fällt er wieder aus;
 CoSO_4 } : keine Fällung;
 NiSO_4 }
 HgCl_2 : in der Kälte Trübung, beim Kochen starke flockige Fällung.

Die Lösung des Kalisalzes in wenig reiner, concentrirter Schwefelsäure giebt auf Zusatz von Phenol eine schön blaue Färbung.

Sehr *charakteristisch* für 1-8-nitrosulfinsäure Salze ist folgende *Reaction*:

Man löst ein Körnchen des betreffenden Salzes in Wasser, setzt etwas Zinkstaub und zwei Tropfen einer 30 procentigem Kaliumsulfidlösung zu und kocht, so erhält man nach dem Filtriren eine klare, schwachgelbe Lösung. Giebt man zu dieser Lösung in der Kälte verdünnte Salzsäure, so wird die Flüssigkeit wasserhell; aber beim Erwärmen färbt sie sich dunkel und nach kurzer Zeit geht die Farbe durch Grün in ein prachtvolles Blau über. Beim Erkalten setzen sich blaue Flocken des Farbstoffes ab. Salze der 1-8- oder irgend einer anderen Nitronaphtalinsulfosäure geben diese Reaction nicht; nur mit dem Chlorid der 1-8-Nitrosäure, welches ja so leicht in die Nitrosulfinsäure übergeht, erhält man dieselben Färbungen. Die Mengenverhältnisse müssen richtig eingehalten werden (ein grosser Ueberschuss von Sulfid stört die Bildung des Farbstoffes). Dann ist aber die Reaction ausserordentlich scharf und selbst bei ganz geringen Mengen noch deutlich wahrnehmbar.

Ueber Ringketone;

von *Johannes Wislicenus*.

Wirken die vier Affinitäten des Kohlenstoffatoms in den durch die Lage der Ecken des umschriebenen Tetraeders zum Mittelpunkt gegebenen Richtungen, so müssen — wie bekannt — im Falle einwerthiger gegenseitiger Bindung der

Kohlenstoffatome die Pentacarbonidringe die beständigsten sein und auch am leichtesten entstehen. In diesem Falle sollten die Adipinsäure und ihre durch Ersetzung eines oder mehrere ihrer an den Kern gebundenen Wasserstoffatome durch andere Reste gebildeten Derivate am glattesten durch trockne Destillation ihrer Kaliumsalze in Ringketone übergehen, deren einfachstes das Keton der Adipinsäure selbst, das „Ketopentamethen“ oder „Cyklopentanon“ sein würde:

Solche cyklisch geschlossenen Ketone, welche mit dem Carbonyl beiderseits Methengruppen verbunden enthalten, müssen sich daran erkennen lassen, dass sie bei der Oxydation zwar wie die gewöhnlichen Ketone mit offenem Kerne unter Bildung von zwei Carboxylgruppen aufgespalten werden, dabei aber nicht in zwei Moleküle einbasischer Säuren auseinander fallen, sondern ein Molekül einer zweibasischen Säure liefern:

dagegen:

Schon im Herbste 1889 habe ich der chemischen Section der in Heidelberg tagenden Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Aerzte kurze Mittheilung¹⁾ über die ersten, jene Vermuthung bestätigenden Ergebnisse von Untersuchungen mitgetheilt, welche ich theils in Gemeinschaft mit Dr. W. Hentzschel

¹⁾ Tageblatt der Naturforscher-Versammlung zu Heidelberg 1889, S. 227—229.

angestellt, theils durch die Herren Dr. E. König und Dr. H. Benedikt hatte ausführen lassen. Erst jetzt, nach Ausfüllung noch vorhandener Lücken, komme ich dazu, dieselben zusammen mit einigen anderen Arbeiten meiner Schüler ausführlicher zu veröffentlichen. Bei den letzteren handelte es sich einerseits um die Gewinnung möglichst zahlreicher Derivate des Ketopentamethens, andererseits um den Versuch, Ketone auch kohlenstoffreicherer Ringe, d. h. höhere Polymethene, darzustellen und eventuell mit aller Schärfe nachzuweisen, dass das längst bekannte *Suberon*, wie schon von vielen Seiten vermuthet, ein „Ketoheptamethen“ oder „Cykloheptanon“ ist.

Seither sind ähnliche Wege auch von anderen Forschern eingeschlagen worden. So hat z. B. Zelinsky²⁾ aus der symmetrischen $\alpha\alpha'$ -Dimethyladipinsäure durch trockne Destillation kleine Mengen öligler Substanz gewonnen, welche er für das $\alpha\alpha'$ -Dimethyl-Ketopenten hält. Semmler³⁾ dagegen stellte aus seiner, durch Oxydation des Pulegons entstandenen β -Methyladipinsäure das bei 141—143° siedende „ β -Methylketopentamethylen“ dar, und in allerjüngster Zeit hat A. v. Baeyer⁴⁾ das weiter unten von H. Mager beschriebene, bereits 1890 entdeckte Keton der Pimelinsäure ebenfalls aufgefunden. Markownikoff⁵⁾ endlich bereitete 1890 aus dem Suberon ähnliche Derivate des Heptamethens, wie sie von Hentzschel und mir aus dem Ketopentamethen gewonnen worden waren.

In Folgendem berichte ich über:

- I. Das Adipinketon;
- II. dasselbe aus Holzölen, von Dr. W. Hentzschel;
- III. Pentamethenylalkohol und seine Derivate;
- IV. Pentamethenylen und sein Dibromür, von Dr. C. Gärtner;
- V. Pentamethencarbonsäuren, von Demselben;
- VI. α -Hydrindon und seine Derivate, von Dr. A. König;

²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1892, **25**, 4001.

³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1892, **25**, 3517.

⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1893, **26**, 231.

⁵⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1890, **23**, 282°.

- VII. β -Hydrindon etc., von Dr. Hans Benedikt;
VII. die Constitution des Suberons und die Ringketone
der Pimelinsäure und Azelaänsäure, von Dr. Hugo
Mager;
IX. neue Holzölbestandtheile (α -Methyl- β -Ketopenta-
methylen) von Dr. Emilius Looft.
-

I. Adipinketon;

von W. Hentzschel und J. Wislicenus.

Bei der trocknen Destillation von entwässertem adipin-
saurem Calcium aus einer mit Metallmantel umgebenen kleinen
Glasretorte sammelt sich in der gekühlten Vorlage ein Destillat,
welches bis auf eine sehr geringe untere wässrige Schicht aus
einem brenzlich riechenden, leicht beweglichen Oele besteht.
Nach dem Trocknen über Chlorcalcium destillirt das Oel
grösstentheils zwischen 128 und 130°. Der geringe Rückstand
verkohlt, wenn man ihn unter gewöhnlichem Luftdruck über-
zutreiben sucht; im Vacuum dagegen siedet er bei einem
Drucke von 30 mm Quecksilberhöhe zwischen 135 und 145°
ohne wesentliche Zersetzung und sammelt sich in der Vorlage
als ein bläuliches, in der Färbung an Römisch-Camillenöl
erinnerndes Oel.

Der niedriger siedende Hauptantheil kann durch wieder-
holte Destillation, bei der er bald den constanten Siedepunkt
130—135° annimmt, nicht ganz farblos und frei von brenz-
lichem Geruche gewonnen werden, lässt sich dagegen durch
Vermittelung seiner Natriumsulfitverbindung leicht und ohne
wesentliche Verluste ganz rein darstellen. Beim Schütteln mit
einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium
scheiden sich unter starker Erhitzung schneeweisse, schimmernde
Blättchen ab, welche vor der Wasserluftpumpe abgesogen, mit
Alkohol und Aether gewaschen und getrocknet und schliesslich
durch Erwärmen mit Sodalösung zersetzt werden. Dabei