anfangs flockiger Niederschlag, der — in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich — durch Umkrystallisiren in silberglänzende Schuppen, welche ziemlich lichtbeständig sind, übergeht.

0,1076 g gaben 0,1283 CO₂, 0,0415 H₂O und 0,0529 Ag.

	Berechnet		Gefunden
C ₆	72	32,58	32,52
H ₉	9	4,07	4,29
Ag	108	48,87	49,15
O ₂	32	14,48	—
	221	100,00	

VI. Das α -Hydrindon und einige seiner Derivate;

von Arnold König¹⁾.

Die zur Darstellung des α -Hydrindons nach der Gleichung

erforderliche *Hydrozimmtsäure-o-Carbonsäure* wurde nach dem Verfahren von J. Wislicenus²⁾ durch Reduction von Phtalylmalonsäureester zu Benzylmalonsäureester-o-Carbonsäure, vollständiges Verseifen der letzteren und Erhitzen der Benzylmalon-o-Carbonsäure auf 170° bereitet.

Anfänglich wurde die zweibasische Säure durch Erhitzen mit Wasser und Calciumcarbonat in ihr Calciumsalz übergeführt und dieses, nach dem Eintrocknen der filtrirten Lösung, der trocknen Destillation aus kleinen, mit Eisenmantel umgebenen Glasretorten unterworfen. Dabei gingen ziemlich beträchtliche

¹⁾ Vorläufige Mittheilung: Tageblatt der Naturforscher-Versammlung 1889, S. 229; vergl. Hausmann's fast gleichzeitige Arbeit: Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 2019 ff.

²⁾ Diese Annalen **242**, 32—40.

Mengen eines bräunlichen Oeles über, welches manchmal direct, öfters aber erst nach Impfung mit schon fest gewordenen Antheilen krystallinisch erstarrte. Wiederholte Rectificationen gaben als Hauptantheil eine um 240° siedende Fraction, die leicht fest wurde und unscharf bei $30-37^{\circ}$ schmolz.

Da sich bald zeigte, dass nicht nur das Calciumsalz, sondern noch glatter die freie Säure direct in das gleiche Product übergeht, so wurde später nur noch diese der trocknen Destillation unterworfen. Sie beginnt bei 280° Kohlensäure abzuspalten und lässt neben Wasser dasselbe Oel wie das Calciumsalz übergehen. 20 g der Säure lieferten so 14 g des öligen Productes, während aus der gleichen Säuremenge nach Ueberführung in ihr Calciumsalz nur 6,8 g gewonnen wurden. Allerdings enthält das direct aus der Säure dargestellte Oel noch kleine Quantitäten dieser selbst, die aber leicht durch Waschen mit warmer Sodalösung entfernt werden können.

Durch Destillation unter gewöhnlichem Luftdrucke kann der Körper nicht vollständig gereinigt werden, da er sich bei dem hohen Siedepunkte stets etwas zersetzt und in Folge dessen bei der Analyse keine zu einer Formel scharf stimmenden Werthe giebt. Destillation im luftverdünnten Raume dagegen gab bei 23 mm Druck zwischen 111° und 116° ein in der Kälte sofort erstarrendes Destillat, das bei 37° schmolz. Der beste Weg zur Reinigung ist dagegen das Uebertreiben mit Wasserdampf. In dem Destillate sammelt sich das Oel in Tropfen, welche allmählich in der Kälte zu krystallinischen Klumpen erstarren. Ein Theil ist in dem warmen Destillate gelöst und scheidet sich bei längerem Stehen in feinen Nadelchen aus. Durch dieses Reinigungsverfahren steigt der Schmelzpunkt auf $40-41^{\circ}$ ³⁾ und erhöht sich dann nicht weiter.

Die Verbrennungsanalyse zeigte, dass hier das gesuchte Keton, das *α -Hydrindon*:

³⁾ Nach Gabriel und Hausmann 40° .

vorlag.

- I. 0,2928 g der im Vacuum destillirten, bei 37° schmelzenden Substanz gaben 0,8764 CO₂ und 0,1636 H₂O.
 II. 0,2018 g der durch Destillation mit Wasserdampf vollständig gereinigten Substanz gaben 0,6034 CO₂ und 0,1173 H₂O.
 III. 0,1995 g derselben Substanz gaben 0,5962 CO₂ und 0,1126 H₂O.

	Berechnet		Gefunden		
			I.	II.	III.
C ₉	108	81,82	81,63	81,55	81,50
H ₈	8	6,06	6,21	6,46	6,27
O	16	12,12	—	—	—
	132	100,00			

Eine Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult ergab zufällig absolut genau den theoretischen Werth. Eisessigsäure von 16,32° Gefrierpunkt zeigte nach Lösung von 1,527 pC. ihres Gewichtes eine Erniedrigung des Gefrierpunktes um 0,450°, was einem Molekulargewicht von 132 entspricht.

Das eigenthümlich phtalidartig riechende α -Hydrindon hat bei 42° das spezifische Gewicht 1,099 und siedet bei 739 mm Barometerstand zwischen 241° und 242°⁴⁾.

Seine Bildung entspricht den Gleichungen:

⁴⁾ Nach Gabriel und Hausmann 243 — 245°.

Das Oxim des Hydrindons

wurde durch Vermischen der Lösungen von 1 Molekül Hydrindon und $1\frac{1}{2}$ —2 Molekülen Hydroxylammoniumchlorür in 90 procentigem Alkohol und Zusatz der zur Zersetzung des letzteren erforderlichen Menge Soda in concentrirter wässriger Lösung dargestellt. Nach 24stündigem Stehen wurde absoluter Alkohol bis zur Lösung des theilweise abgeschiedenen Oxims hinzugefügt und die filtrirte Flüssigkeit abgedampft. Die zurückbleibende feste Verbindung wurde aus siedendem 50 procentigem Alkohol umkrystallisirt und in Nadeln von dem constanten Schmelzpunkt $144 - 144,5^{\circ}$ ⁵⁾ gewonnen.

I. 0,3068 g gaben 0,8240 CO_2 und 0,1777 H_2O .

II. 0,2975 g „ 24,9 ccm feuchtes Stickgas bei 18° und 757 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C_9	108	73,47	73,23
H_9	9	6,12	6,44
N	14	9,52	—
O	16	10,89	9,63
	147	100,00	—

Das Oxim ist in kaltem Wasser fast unlöslich, schwer löslich in heissem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol. Auch von Alkalilaugen wird es aufgenommen und durch Säurezusatz wieder ausgefällt. Schon unterhalb seinem Schmelzpunkte sublimirt es langsam.

Das Phenylhydrazon des Hydrindons

scheidet sich beim Vermischen der alkoholischen Lösungen von Hydrindon und Phenylhydrazin in gelblichen Nadeln aus, welche

⁵⁾ Nach Hausmann 146° .

nach zweimaligem Umkrystallisiren farblos werden und dann nach dem Trocknen im Vacuumexsiccator bei $130-131^{\circ}$ ⁶⁾ schmelzen.

Beim Stehen an der Luft färbt es sich schon innerhalb 24 Stunden rosaroth. Es ist in Alkohol und Aether leicht, in Wasser fast gar nicht löslich.

I. 0,1711 g gaben 0,5071 CO_2 und 0,1038 H_2O .

II. 0,1534 g „ 0,4555 CO_2 „ 0,0899 H_2O .

III. 0,2213 g „ 24,5 ccm Stickgas bei $16,5^{\circ}$ und 743 mm Druck.

	Berechnet		Gefunden		
			I.	II.	III.
C_{15}	180	81,08	80,83	80,98	—
H_{14}	14	6,31	6,74	6,51	—
N_2	28	12,61	—	—	12,58
	222	100,00			

Oxydation des α -Hydrindons. Trotz seiner Schwerlöslichkeit in Wasser wird das Hydrindon durch Salpetersäure von 1,2 specifischem Gewicht auf dem Wasserbade leicht und zwar sofort zu Phtalsäure oxydirt. Nach zwei Stunden ist die Einwirkung vollendet. Dampft man nun in flacher Schale ab, so hinterbleibt neben etwas Harz eine gelbliche, blättrige Krystallmasse, die nur schwer gereinigt werden kann. Am besten sublimirt man sie einigemal um, wobei sie bis auf eine geringe Spur dunkler Rückstände in farblose Nadeln von Phtalsäureanhydrid, welche bei $128-128,5^{\circ}$ schmelzen, übergeht. Aus diesen Nadeln erhält man beim Umkrystallisiren aus Wasser glasglänzende, bei schnellem Erhitzen zwischen 186 und 187° schmelzende Blättchen von *Phtalsäure*.

0,1583 g gaben 0,3342 CO_2 und 0,0544 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO.OH})_2$	
C	57,83	57,57
H	3,61	3,82
O	38,56	—
	100,00	

⁶⁾ Nach Hausmann etwas oberhalb 120° , nachdem es sich vorher gebräunt hat.

Chlorirung des Hydrindons. Zincke hat aus Dichlor- β -Naphthochinon Dichlorindon

gewonnen, und aus diesem durch Anlagern von Chlor⁸⁾ Tetrachlorhydrindon

in grossen, farblosen, monoklinen Prismen von 107—108° Schmelzpunkt erhalten. Ich versuchte mit Erfolg aus dem α -Hydrindon denselben Körper darzustellen.

Als ich anfangs α -Hydrindon, in der zehnfachen Menge Eisessig gelöst, während gelinden Siedens am Rückflusskühler mit Chlor behandelte, entwich viel Salzsäure. Sobald viel freies Chlor in den abgehenden Gasen auftrat, wurde die Einwirkung unterbrochen und die Flüssigkeit im Vacuumexsiccator über Natronkalk verdunstet. Es hinterblieben rechteckige Tafeln oder dicke Nadeln, welche aus Alkohol in dicken gestreiften Prismen des monoklinen Systems anschliessen und bei 74—74,5° schmolzen. Die Analyse zeigte, dass hier ein *Dichlor- α -Hydrindon* vorlag.

I. 0,1809 g gaben bei der Verbrennungsanalyse mit vorgelegtem Bleichromat und Silber 0,3546 CO₂ und 0,0530 H₂O.

II. 0,2037 g gaben nach Carius 0,2891 AgCl.

III. 0,1342 g „ ebenso 0,1907 AgCl.

	Berechnet für C ₉ H ₆ Cl ₂ O	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	53,73	53,46	—	—
H	2,99	3,26	—	—
Cl	35,32	—	35,11	35,15
O	7,96	—	—	—
	<hr/> 100,00			

Als dagegen Hydrindon im gleichen Gewichte Eisessig gelöst und nun siedend mit Chlor behandelt und das Einleiten

⁷⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 1269.

⁸⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 2053 ff.

des Halogens noch zwei Stunden über das Auftreten des Gases in den abgehenden Dämpfen hinaus fortgesetzt wurde, erstarrte das Ganze beim Abkühlen zu einem Krystallbrei, welcher aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Es schossen freiwillig dicke, gestreifte Prismen, zuweilen auch rechteckige Tafeln an, die dem monoklinen Systeme angehören. Häufig treten Durchkreuzungszwillinge auf. Die Substanz bildet leicht übersättigte Lösungen, aus denen sie sich beim Einwerfen eines Krystalles in feinen Nadeln abscheidet. Den Schmelzpunkt konnte ich auf $104,5 - 105,5^\circ$ bringen. Die Analyse ergab zu der Formel des *Tetrachlorhydrindons*

stimmende Zahlen:

I. 0,1796 g gaben 0,2624 CO_2 und 0,0307 H_2O .

II. 0,2285 g „ 0,4872 AgCl.

		Gefunden	
		I.	II.
C_6	40,00	39,85	—
H_4	1,48	1,90	—
Cl_4	52,59	—	52,75
O	5,93	—	—
	<u>100,00</u>		

Zincke beschreibt das Tetrachlorhydrindon ganz wie ich es gefunden habe, giebt ihm jedoch den Schmelzpunkt $107 - 108^\circ$. Zur näheren Identificirung führte ich es daher in die *Trichlorvinylbenzoësäure* über, indem ich nach Zincke's Vorschrift⁹⁾ mit verdünnter Natronlauge und etwas Alkohol erwärmte, nach erfolgter Auflösung durch Schwefelsäurezusatz ausfällte und den Niederschlag aus heissem verdünntem Alkohol umkrystallisirte. Ich erhielt so farblose Nadeln, deren Schmelzpunkt ich zu 160° fand, während Zincke 163° angiebt.

Die Analyse führte in der That zu den für *Trichlorvinylbenzoësäure* passenden Werthen.

⁹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 2055.

I. 0,1900 g gaben 0,2978 CO₂ und 0,0382 H₂O.

II. 0,2026 g „ 0,3453 AgCl.

Berechnet für		Gefunden	
C ₆ H ₄ (C ₂ Cl ₃)CO.OH		I.	II.
C ₉	42,94	42,75	—
H ₅	1,99	2,23	—
Cl ₃	42,35	—	42,16
O ₃	12,72	—	—
	<hr/> 100,00		

Amidohydrinden,

Das Oxim des Hydrindons wird in alkoholischer, mit Essigsäure stets schwach sauer gehaltener Lösung leicht durch Natriumamalgam reducirt. Als von letzterem nahezu das doppelte der theoretischen Menge verwendet war, wurde der Alkohol durch Eindampfen nach Wasserzusatz verjagt, die wässrige Lösung mit Natronlauge stark übersättigt und im Wasserdampfströme destillirt, bis das Uebergegangene nicht mehr alkalisch reagirte. Das Destillat wurde mit Aether erschöpft und das nach dem Abdunsten des letzteren gewonnene Oel rectificirt. Schon bei der zweiten Destillation ging das Product fast vollständig bei 220,5° unter einem Drucke von 747 mm (uncorr.) über.

I. 0,2593 g gaben 0,7738 CO₂ und 0,1906 H₂O.

II. 0,1976 g „ 17,7 ccm Stickgas bei 9,75° und 750 mm Druck.

Berechnet		Gefunden	
		I.	II.
C ₉	108 81,20	81,38	—
H ₁₁	11 8,27	8,17	—
N	14 10,53	—	10,59
	<hr/> 133 100,00		

Das Amidohydrinden ist ein farbloses, schwach anilinähnlich riechendes Oel, welches stark alkalisch reagirt und aus der Luft begierig Kohlensäure anzieht. Beim Erwärmen mit alkoholischer Kalilösung und Chloroform tritt deutlicher Isocyanür-

geruch auf, der jedoch weniger widrig als der des Phenylisocyanürs ist.

Chlorwasserstoff-Amidohydrinden fällt beim Einleiten von Chlorwasserstoffgas in eine Lösung der Base in reinem Aether in farblosen Nadeln, welche bei 208° schmelzen. In Wasser und Alkohol ist das Salz ausserordentlich leicht löslich und schiesst aus beiden Flüssigkeiten beim Verdunsten über Schwefelsäure in Prismen an, die ebenfalls bei 208° schmelzen.

0,2826 g gaben beim Ausfällen der wässrigen Lösung mit Silbernitrat 0,2352 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_9H_{12}NCl$	
Cl	20,94	20,59

Schwefelsaures Amidohydrinden. Das durch Neutralisiren der Basis mit verdünnter Schwefelsäure entstehende Sulfat lässt sich aus heisser wässriger Lösung leicht umkrystallisiren. Es bildet Blättchen, welche zwischen 256° und 257° unter Zersetzung schmelzen.

0,1524 g gaben 0,0965 $BaSO_4$.

	Berechnet für	Gefunden
	$(C_9H_{12}N)_2SO_4$	
SO_4	26,37	26,09

α -Oxyhydrinden,

Diesen secundären Alkohol aus dem α -Hydrindon durch Reduction zu gewinnen, wollte auf keine Weise gelingen. Bei der Behandlung mit Natriumamalgam in saurer oder alkalischer alkoholischer Lösung entstanden nur amorphe, harzige Producte; metallisches Natrium verwandelte das in ätherischer Lösung auf Wasser geschichtete Keton nur theilweise und lieferte dabei eine geringe Menge eines bei ungefähr 104° schmelzenden, farblosen, krystallinischen Productes, dessen Zusammensetzung derjenigen eines Pinakones

nahe kam.

0,1261 g gaben 0,3720 CO₂ und 0,0746 H₂O.

	Berechnet	Gefunden
C ₁₈	81,20	80,46
H ₁₈	6,77	6,56
O ₂	12,03	—
	<hr/> 100,00	

Daneben war nur unverändertes Keton aufzufinden, welches durch das Oxim identificirt wurde.

Dagegen lässt sich der Alkohol aus der Aminbase durch salpetrige Säure darstellen. Zu diesem Zwecke wurde das Chlorwasserstoffsalt in wässriger Lösung mit der Hälfte seines Gewichts an Natriumnitrit versetzt und im Wasserbade erwärmt. Unter Stickgasentwicklung scheidet sich dabei ein braunes Oel ab, welches mit Wasserdampf farblos übergeht und nach längerem Stehen krystallinisch erstarrt. Die Masse wurde zwischen mit Aether angefeuchteten Papieren abgepresst und so in farblosen, naphthalinartig riechenden Krystallen erhalten, deren Schmelzpunkt scharf zwischen 54—54,5° lag.

Bei der Analyse gab die Verbindung Werthe, welche sehr gut zur Formel des *α-Oxyhydrindens* passen.

I. 0,1510 g gaben 0,4479 CO₂ und 0,1034 H₂O.

II. 0,1611 g „ 0,4752 CO₂ „ 0,1102 H₂O.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C ₉	108	80,60	80,89	80,45
H ₁₀	10	7,46	7,61	7,60
O	16	11,94	—	—
	<hr/> 134	100,00		

Durch Destillation für sich kann der Alkohol nicht gereinigt werden. Er siedet zwar bei etwa 220°, aber unter Abscheidung von Wasser, welches sich bei Wiederholung der Destillation unter starkem Herabgehen des Siedepunktes ständig vermehrt. Die Analyse der getrockneten Oele zeigt, dass sich

hierbei ein Kohlenwasserstoff bildet, der allerdings auch nach zehnmaligem Ueberdestilliren noch immer etwas unveränderten Alkohol enthält. Das Product wurde daher nochmals der Destillation über Chlorzink unterworfen. Es ging zwischen 180—230° ein trübes Oel über, das, nachdem es im Exsiccator klar geworden, analysirt wurde.

0,1688 g gaben 0,5675 CO₂ und 0,1187 H₂O.

Die daraus berechneten Elementarwerthe stimmen auffallenderweise besser auf die Formel des Hydrindens als auf das nach der Gleichung

erwartete Inden.

Berechnet für		Gefunden
Inden	Hydrinden	
C ₉ 98,10	C ₉ 91,53	91,69
H ₈ 6,90	H ₁₀ 8,47	7,81
100,00	100,00	99,50

Leider konnte ich wegen Mangels an Material diese Verhältnisse nicht mehr aufklären; doch soll die Arbeit in dieser Richtung fortgesetzt werden.

VII. Das β -Hydrindon und einige seiner Derivate;

von Hans Benedikt¹⁾.

Das dem α -Hydrindon von König isomere β -Hydrindon müsste sich aus der *o*-Phenylendiessigsäure auf demselben Wege wie die α -Verbindung aus der Hydrozimmt-Orthocarbonsäure darstellen lassen:

¹⁾ Vorläufige Mittheilung: Tageblatt der Naturforscher-Versammlung zu Heidelberg, 1889, S. 229.