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.

Die *o*-Phenylendiessigsäure ist von A. Baeyer und Pape²⁾ aus *o*-Xylylendibromür durch Ueberführung in das Dicyanür und Zersetzen des letzteren mit wässriger Salzsäure dargestellt worden und wird als in feinen Nadeln krystallisirende Substanz von 150° Schmelzpunkt beschrieben. Ich stellte sie genau nach dem Verfahren Baeyer's dar, krystallisirte sie aus siedendem Wasser mit Hülfe von etwas Thierkohle um und überzeugte mich durch Schmelzpunkt und Analyse, dass das erhaltene Präparat vollkommen rein war.

Die Säure wurde hierauf in Ammoniakflüssigkeit zu neutralem Salze gelöst, eine concentrirte Chlorcalciumlösung hinzugegeben und bis zur vollständigen Abscheidung des *Calciumsalzes* in gelindem Sieden erhalten.

Das *o*-phenylendiessigsäure Calcium fällt dabei als feinkörniger, weisser Niederschlag, welcher gesammelt, an der Luft getrocknet und analysirt wurde. Bei 100° verlor derselbe nahezu 7 pC., bei 150° noch einmal die gleiche Menge Krystallwasser (im Ganzen 13,67 pC.).

I. 0,2163 g getrocknetes Salz hinterliessen nach dem Verbrennen und Kaustischglühen 0,0521 CaO.

II. 0,2273 g getrocknetes Salz hinterliessen nach dem Verbrennen und Kaustischglühen 0,0542 CaO.

Berechnet für		Gefunden
$C_6H_4(CH_2.CO.O)_2Ca + 2H_2O$		
H ₂ O	13,43	13,67
Berechnet für		Gefunden
$C_6H_4(CH_2.COO)_2Ca$		I. II.
Ca	17,24	17,20 17,03

β-Hydrindon oder *β*-Ketohydrinden³⁾).

Das von Krystallwasser befreite Calciumsalz wurde anfangs direct in einer Glasretorte, später im mittelst der Wasserstrahl-

²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 447 ff.

³⁾ Im letzten Hefte der Berliner Berichte (1893 Nr. 2) beschreibt Ph. Schad das *β*-Ketohydrinden als neue Verbindung. Die vorläufige Mittheilung im Tageblatte der 1889er Naturforscher-

pumpe luftleer gehaltenen Verbrennungsrohre der trocknen Destillation unterworfen. Zurück blieb eine kohlige Masse, die grösstentheils aus Calciumcarbonat bestand; an kühleren Stellen des Apparates verdichtete sich ein Oel, das beim Erkalten zu bräunlicher Krystallmasse erstarrte und nahezu ein Drittel vom Gewichte des angewendeten Calciumsalzes ausmachte. Es wurde in Aether gelöst und durch langsames Verdunsten desselben in farblosen Nadeln gewonnen, deren Schmelzpunkt nach scharfem wiederholtem Abpressen zwischen mit Aether befeuchtetem Fliesspapier bei 61° lag und sich dann durch wiederholtes Umkrystallisiren u. s. w. nicht mehr änderte. Die Analysen lieferten der Ketonformel entsprechende Werthe.

I. 0,1973 g gaben 0,5948 CO_2 und 0,1151 H_2O .

II. 0,2052 g „ 0,6160 CO_2 „ 0,1146 H_2O .

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C_9	81,82	82,22	81,87
H_8	6,06	6,48	6,21
O	12,12	—	—
	<u>100,00</u>		

Die Gesamtausbeute an reiner Verbindung betrug etwa 15 pC. vom Gewichte des Calciumsalzes, also nur ungefähr ein Viertel von der theoretisch zu erwartenden.

Das β -Hydrindon krystallisirt in flachen, farblosen Nadeln, die schwach und angenehm jasminartig riechen, bei 61° schmelzen und bei 220 — 225° , jedoch nicht ohne Zersetzung, sieden. In Aether, Alkohol, Aceton und Chloroform ist es leicht, in Wasser fast gar nicht löslich, geht aber mit den Dämpfen des letzteren über. Leider ist seine Haltbarkeit an der Luft eine geringe, allmählich verwandelt es sich in eine zähflüssige, braune Masse, welche ganz andere Eigenschaften besitzt. Gegen Hydroxylamin und Phenylhydrazin verhält es

Versammlung scheint ihm unbekannt geblieben zu sein. Uebrigens liegen seine Schmelzpunktangaben für das Keton und sein Oxim um je 3° tiefer.

J. W.

sich wie ein Keton, indem es in krystallinische Verbindungen übergeht.

Durch warme Salpetersäure wird das β -Hydrindon sehr energisch oxydirt. Die Lösung hinterlässt beim Verdunsten blättrige Krystalle, welche bei wiederholtem Sublimiren sich in lange, bei 128° schmelzende Nadeln von Phtalsäureanhydrid verwandeln. Die Oxydation verläuft also ganz wie beim α -Hydrindon.

Es ist mir indessen doch gelungen, das Zwischenproduct, die nach der Gleichung

zu erwartende *Homophtalsäure* zu isoliren. Man darf nur nicht Salpetersäure, sondern muss eine verdünnte Permanganatlösung als Oxydationsmittel benutzen.

Man kann zu diesem Zwecke das β -Hydrindon in Aether lösen und mit einer kalt gesättigten Kaliumpermanganatlösung in kleinen Portionen versetzen. Beim Umschütteln verschwindet die Färbung anfangs sehr schnell. Sobald die Entfärbung nur noch langsam erfolgt, säuert man direct mit verdünnter Schwefelsäure an, und schüttelt wieder gut durch. Die ätherische Schicht hinterlässt nun einen bräunlichen, krystallinischen Rückstand, aus dem man durch Auskochen mit Chloroform die reine Säure ohne Schwierigkeit gewinnt.

Sie hat durchaus die von Wilh. Wislicenus⁴⁾ für *Homophtalsäure* angegebenen Eigenschaften, krystallisirt aus heissem Wasser in kurzen Prismen, welche bei 175° unter Abgabe von Wasser schmelzen, löst sich in Alkohol leicht, schwerer in Aether, kaum in Benzol und Chloroform. Aus der neutralen Ammonsalzlösung fällt Chlorcalcium das schwer lösliche Calciumsalz, Silbernitrat einen amorphen weissen, lichtbeständigen Niederschlag, der die Zusammensetzung des *homophtalsäuren Silbers* besass.

⁴⁾ Diese Annalen **233**, 106.

I. 0,1716 g hinterliessen beim Verbrennen im Tiegel 0,0940 g metallisches Silber.

II. 0,1341 g gaben 0,1341 CO_2 und 0,0230 H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_6\text{Ag}_2\text{O}_4$	Gefunden	
		I.	II.
C_9	27,41	—	27,27
H_6	1,52	—	1,91
Ag_2	54,83	54,78	—
O_4	16,24	—	—
	<hr/> 100,00		

Das Oxim des β -Hydrindons,

wird auf die gewöhnliche Weise gewonnen. Es ist sehr schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton und Chloroform. Aus letzterem krystallisirt es in Nadeln, aus Aether in glänzenden Schüppchen. Der Schmelzpunkt liegt bei 155° . Es ist nicht flüchtig, sondern zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen.

I. 0,1981 g gaben 0,5323 CO_2 und 0,1187 H_2O .

II. 0,2083 g „ 0,5619 CO_2 „ 0,1178 H_2O .

III. 0,2501 g „ 19,20 ccm Stickgas bei 9° und 763 mm Druck.

IV. 0,2317 g „ 18,95 ccm „ bei 15° „ 743 mm Druck.

	Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_6\text{NO}$	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	73,47	73,28	73,57	—	—
H	6,12	6,66	6,28	—	—
N	9,52	—	—	9,23	9,36
O	10,89	—	—	—	—
	<hr/> 100,00				

Mit einem kleinen Reste habe ich noch einen Versuch gemacht, das Oxim zu dem β -Amidohydrindon zu reduciren, und zwar indem ich denselben in Eisessig löste und mit einem grossen Ueberschusse von Natriumamalgam behandelte. Beim Zusatz von Wasser fiel eine braune Schmiere aus, welche noch unverändertes Oxim enthielt. Die saure wässrige Lösung

wurde dann mit Aetznatron stark übersättigt und ausgeäthert. Es wurde ihr so eine kleine Menge eines noch braun gefärbten, alkalisch reagirenden Oeles, in welchem einige Krystalle sichtbar waren, entzogen, dessen Menge indess zur Reindarstellung nicht ausreichte. Seine Lösung in wasserfreiem Aether liess bei Zutritt von Chlorwasserstoffgas ein weisses, voluminöses Salz fallen, das an feuchter Luft schnell zerfloss. Die wässrige Lösung des letzteren gab mit Platinchlorid sofort einen krystallinischen Niederschlag, welcher im Exsiccator getrocknet und auf seinen Platingehalt geprüft wurde: 0,0834 g Substanz hinterliessen beim Verbrennen 0,0238 g metallisches Platin, oder 28,54 pC., während die *Platinchloridverbindung des Chlorwasserstoff-β-Amidohydrindons*:

28,80 pC. Metall verlangt.

VIII. Ueber die Constitution des Suberons und über die Ringketone der Pimelinsäure und Azelaänsäure;

von *Hugo Mager*¹⁾.

Schorlemmer und Dale²⁾ verdanken wir nicht nur die Feststellung der wahren Formel des von Boussingault³⁾ entdeckten und einige Jahre später auch von Tilley⁴⁾ dargestellten, von beiden für C₈H₁₄O gehaltenen *Suberons*, sondern auch den Nachweis, dass dasselbe durch Salpetersäure in eine zweibasische Säure von gleicher Kohlenstoffatomanzahl in die bei 103° schmelzende normale α-*Pimelinsäure*, C₇H₁₂O₄, verwandelt wird. Sie betrachteten in Folge dessen das Suberon als normales Ringketon und geben ihm die Constitutionsformel:

¹⁾ Dissert. Leipzig 1890.

²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **7**, 806—808.

³⁾ Diese Annalen 1836, **19**, 308.

⁴⁾ Diese Annalen 1841, **39**, 167.