

Alkohol (96 pCt.), 10 ccm Wasser und einigen Tropfen concentrirter Salzsäure und giebt zur filtrirten, siedendheissen Lösung 20 ccm Pikrinsäuresolution (1:15). Das Pikrat scheidet sich in zinnoberrothen Nadelchen oder als krystallinisches Pulver aus. Man saugt ab, wäscht es mit Aether, dem eine geringe Menge Pikrinsäure zugesetzt worden ist, aus und trocknet es im evacuirten Exsiccator. Für die Analyse wurde es noch einmal aus pikrinsäurehaltigem Alkohol umkrystallisirt. Das Pikrat ist in Alkohol, Chloroform und Aceton verhältnissmässig leicht, schwerer in Benzol löslich; Aether nimmt es nur in ganz geringer Menge, Ligroin überhaupt nicht auf.

Es schmilzt bei 205° unter Zersetzung.

0.1454 g Sbst.: 8.5 ccm N (14°, 738 mm).

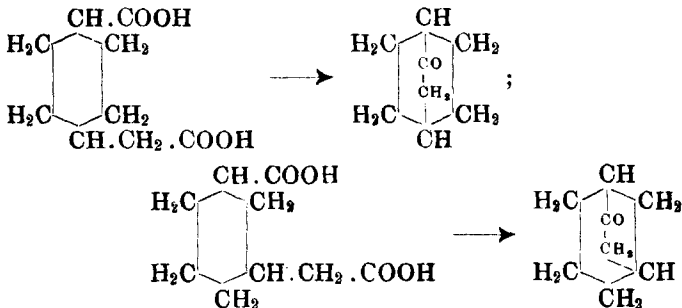
$C_{23}H_{18}O_5 \cdot C_6H_7(NO_2)_3 \cdot OH$ . Ber. N 6.96. Gef. N 6.67.

602. Gust. Komppa und T. Hirn:  
Synthese einer bicyclischen Ringverbindung.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingeg. am 13. October 1903; mitg. in der Sitzung von Hrn. C. Neuberg.)

Das grosse Interesse, welches die ringförmigen Verbindungen mit Brückenbindung in mehr als einer Hinsicht beanspruchen — und nicht zum wenigsten durch ihre Beziehungen zur Campher- und Terpen-Gruppe — hat dem Einen von uns schon vor mehreren Jahren Veranlassung gegeben, Versuche anzustellen, diese durch möglichst einfache und durchsichtige Reactionen zu synthetisiren. Zu diesem Zwecke liess er einige seiner Mitarbeiter Homoisophtalsäure und Homoterephtalsäure zu hydriren versuchen: diese Hexabydrosäuren sollten dann beim Destilliren mit Kalk bicyclische Ketone geben:



Erst vor kurzem ist uns aber die Hexahydriren der genannten Homoisophtalsäure gelungen, und die erhaltene Säure gab wirklich bei

der Destillation das erwartete cyclische Keton. Wir theilen hier nur vorläufig, in aller Kürze, die erhaltenen Resultate mit. Die Substanzen werden von dem Einen von uns genauer untersucht, und die Reaction wird auf die isomeren Homophtalsäuren ausgedehnt.

Unsere Homoisophtalsäure wurde durch Verseifen mit Schwefelsäure von dem von P. Reinglass<sup>1)</sup> zuerst dargestellten *m*-Cyanbenzylcyanid erhalten. Die Säure war leicht löslich in heissem, schwer löslich in kaltem Wasser. Auch in Alkohol löste sie sich leicht, schwieriger in Aether; in Benzol und Chloroform war sie fast unlöslich. Aus Wasser erhält man platte, strahlenförmig gruppirte Nadeln oder breite Tafeln. Schmp. 184—185°.

Beim Schmelzen zeigt sich eine deutliche Sublimation. Die von Allen und Underwood<sup>2)</sup> dargestellte und als Homoisophtalsäure bezeichnete Säure schmolz dagegen garnicht, sublimirte aber bei 200—210°. Dass unsere Säure wirklich aus Homoisophtalsäure besteht, wurde durch ihre Ueberführung in Isophtalsäure, durch Oxydation mittels Kaliumpermanganats, gezeigt. Auch die Analyse spricht dafür.

0.1742 g Sbst.: 0.3852 g CO<sub>2</sub>, 0.0722 g H<sub>2</sub>O. — 0.1478 g Sbst.: 16.2 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge. Ber. 16.4 ccm.

C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 60.00, H 4.44.  
Gef. » 60.31, » 4.61.

Die Hydrirung dieser Homoisophtalsäure geschah mit Natriumamalgam in Sodalösung und im Kohlendioxidstrom. An die erhaltene Tetrahydrosäure wurde Bromwasserstoff addirt und die Bromsäure wieder mit Natriumamalgam behandelt. Das Endproduct bestand aus einem in Wasser leicht löslichen und einem schwer löslichen Theil. Der Letztere krystallisirte aus Wasser in kleinen, stumpfen Nadeln, die sich in Aceton leicht, in Benzol und Ligroin sehr schwer lösten. Sie schmolzen bei 158°, sinterten aber bei langsamer Erhitzung schon weit niedriger zusammen. Gegen Kaliumpermanganat war die Substanz in der Kälte beständig.

0.1506 g Sbst.: 0.3207 g CO<sub>2</sub>, 0.1060 g H<sub>2</sub>O. — 0.1458 g Sbst.: 10.5 ccm einer Barytlösung, wovon 67.6 ccm = 100 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Ba(OH)<sub>2</sub>. Ber. 10.6 ccm.

C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 58.06, H 7.53.  
Gef. » 58.08, » 7.82.

Die Hexahydrohomoisophtalsäure wurde dann mit der gleichen Menge Calciumhydrat und etwas Wasser angerührt, auf dem Wasserbade getrocknet und dann destillirt.

Das Destillat, eine hellbraune, krystallinische Masse, wurde zur Reinigung auf gewöhnliche Weise in ein Semicarbazon übergeführt.

1) Diese Berichte 24, 2417 [1891]. 2) Bull. soc. chim. 40, 100 [1883].

Das Letztgenannte bestand aus mikroskopischen Nadeln, die in Methyl- und Aethyl-Alkohol leicht löslich, in Wasser, Aether und Benzol dagegen schwer löslich waren. Schmp. 189—190°.

0.1179 g Stbst.: 23.8 ccm N (17°, 760 mm).

$C_9H_{15}ON_3$ . Ber. N 23.20. Gef. N 23.44.

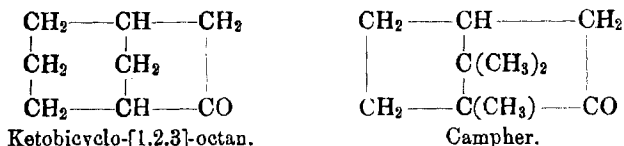
Das reine Semicarbazon wurde dann mit verdünnter Schwefelsäure übergossen und mit Wasserdampf destillirt. Die übergegangene, weisse, bröckelige und zähe Substanz hatte einen an Campher erinnernden Ketongeruch und schmolz bei 157—158°.

0.1808 g Stbst.: 0.5110 g  $CO_2$ , 0.1525 g  $H_2O$ .

$C_8H_{12}O$ . Ber. C 77.42, H 9.68.

Gef. » 77.08, » 9.37.

Die nahe Beziehung des neuen Ketons zum Campher sieht man deutlich aus folgenden Formeln:

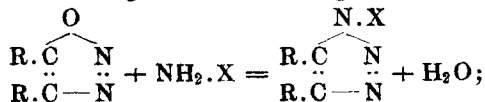


Helsingfors (Finland). Laboratorium des Polytechnicums.

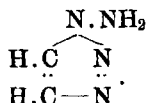
### 603. Ludwig Wolff und A. A. Hall: Ueber Diazoanhydride und 1-Amido-1.2.3-Triazole.

(Eingegangen am 15. October 1903.)

Die Diazoanhydride setzen sich, wie früher angegeben wurde, mit Ammoniak, Hydroxylamin, Phenylhydrazin oder Semicarbazid leicht um, entsprechend der allgemeinen Gleichung<sup>1)</sup>:



die mit Phenylhydrazin und Semicarbazid entstehenden Verbindungen sind also Abkömmlinge des 1-Amidotriazols,



Zur Gewinnung derartiger primärer Triazolbasen haben wir das Verhalten von Hydrazin gegen das Diazoanhydrid des Acetessigesters

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 325, 129 [1902].