

0.2375 g Sbst.: 26.5 ccm N (21°, 757 mm).

$C_{14}H_{14}ON_2$. Ber. N 12.4. Gef. N 12.7.

20. Cinnamylen-acetophenon, $C_6H_5 \cdot CH:CH:CH:CH \cdot CO \cdot C_6H_5$.

Sorge¹⁾ hat ein Phenylhydrazon dieses Ketons beschrieben, dessen Schmelzpunkt bei 125—126° lag. Unser, in der üblichen Weise erhaltenes, Präparat schmolz dagegen nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin unter vorübergehendem Erweichen bei 156—158°.

0.2000 g Sbst.: 14.6 ccm N (15°, 764 mm).

$C_{23}H_{20}N_2$. Ber. N 8.6. Gef. N 8.6.

Gelbe, glänzende, büschelförmig verwachsene Nadeln. Sehr leicht löslich in Chloroform, ziemlich leicht in Äther, Benzol und Ligroin, schwer in Methylalkohol und Petroläther. Zeigt die Pyrazolin-Reaktion nicht. Gibt bei der Reduktion Anilin.

Durch einstündiges Kochen mit Eisessig wurde die Verbindung in eine Substanz verwandelt, die bei der Behandlung mit Natrium-amalgam und Essigsäure kein Anilin mehr abspaltete, aber auch nicht die Knorr'sche Reaktion gab. Weiteres dreistündiges Kochen mit Eisessig änderte daran nichts. Die Konstitution dieses Produktes bleibt vorläufig fraglich.

Greifswald, Chemisches Institut.

644. K. Auwers: Zur Richtigstellung.

(Eingegangen am 9. November 1909.)

Da ich voraussichtlich erst nach längerer Zeit in der Lage sein werde, Weiteres über das von F. von der Heyden und mir aus α -Kresol synthetisch dargestellte α -Terpinen mitzuteilen, möchte ich vorweg einige Angaben richtig stellen, die sich in der soeben (S. 4171) erschienenen Arbeit von Semmler: »Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle. (Über Carvenen, $C_{10}H_{16}$, und über »Terpinen«)« über diesen Kohlenwasserstoff finden und zu Mißverständnissen Anlaß geben könnten.

1. Die mittlere Exaltation unseres Kohlenwasserstoffs beträgt für M_D nicht 0.7, sondern 0.9 (S. 2410), entspricht also der bei verschiedenen ähnlich konstituierten Verbindungen gefundenen Exaltation.

2. Daß der Kohlenwasserstoff beim Abbau in wenig befriedigender Weise das charakteristische Oxydationsprodukt des α -Terpinens,

¹⁾ Diese Berichte **35**, 1066 [1902].

die α, α' -Dioxy- α -methyl- α' -isopropyl-adipinsäure vom Schmp. 189° geliefert habe, entspricht in dieser Fassung nicht den Tatsachen. Wir gaben im Gegenteil an (S. 2411), daß wir aus dem Kohlenwasserstoff jene Säure und ihr Dilacton in verhältnismäßig reichlicher Menge als einziges faßbares Produkt der Oxydation erhalten haben. Die Ausbeute wird freilich dadurch beeinträchtigt, daß ein Teil der Substanz weiter oxydiert wird, aber dies ist bei derartigen Oxydationen regelmäßig der Fall. Auch Semmler verwendet wie Wallach und wir bei der Oxydation seines Carvenens erheblich mehr Permanganat, als zur Überführung des Körpers in das Adipinsäure-Derivat theoretisch erforderlich ist und gewinnt doch 25% des Kohlenwasserstoffs zurück. Also müssen sich auch bei seinem Versuch neben der Säure andere Oxydationsprodukte in beträchtlicher Menge gebildet haben.

3. Auch die Angabe, daß es uns nicht gelungen sei, aus unseren Terpinen direkt die Säure vom Schmp. 189° zu gewinnen, ist irrtümlich. Es ist dies sehr wohl möglich; der Umweg über das Dilacton wurde in dem S. 2422 beschriebenen Versuch nur eingeschlagen, um mit Hilfe dieser mit Wasserdämpfen leicht flüchtigen Verbindung die entstandene Dioxyadipinsäure möglichst vollständig von Beimengungen zu befreien.

Die Ansicht Semmlers, daß durch die Synthese unseres Kohlenwasserstoffs die Terpinen-Frage noch komplizierter geworden sei, kann ich nicht teilen, da unsere Verbindung kein neues Isomeres darstellt. Nach den bis jetzt vorliegenden Angaben bestehen sowohl das Semmlersche Carvenen wie das Terpen aus *o*-Kresol im wesentlichen aus α -Terpinen, und für dessen von Wallach angenommene Konstitution ist durch unsere Synthese ein neuer Beweis erbracht. Fraglich bleibt nur noch, ob im Carvenen oder im Kresol-Terpinen oder im Harriesche Terpinen das reinste der zurzeit bekannten Präparate von α -Terpinen vorliegt, denn Umlagerungen können bei der Darstellung aller drei Substanzen nebenher gegangen sein.

In dieser Beziehung muß ich noch bemerken, daß ich bei der Darstellung des Chlorcarvenens aus Carvenon nicht so günstige Erfahrungen gemacht habe wie Semmler¹⁾. Obwohl nach seinen Angaben gearbeitet wurde, waren die erhaltenen Präparate niemals einheitliches Chlorid, sondern Gemische, die bei der ersten Destillation im Vakuum regelmäßig Salzsäure abspalteten. Meine Beobachtungen stimmen hierin mit den Ergebnissen der ausführlicheren Wallachschen²⁾ Untersuchungen überein.

¹⁾ Diese Berichte **41**, 4477 [1908]. ²⁾ Ann. d. Chem. **368**, 15 [1909].

Die Erklärung Semmlers, daß das hohe Volumgewicht des aus Terpinhydrat erhaltenen Terpeneus auf einen Gehalt an Cineol zurückzuführen sei, erkenne ich als zutreffend an. Diese Annahme erklärt auch die übrigen physikalischen Eigenschaften des Präparats zur Genüge.

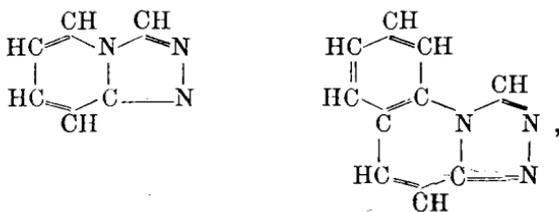
Greifswald, Chemisches Institut.

645. Carl Bülow: Über heterokondensierte, heterocyclische Doppelkernverbindungen: Substituierte Tetrazotopyrimidine.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 9. November 1909.)

Vor kurzem habe ich durch Kondensation von *N*-1-Amido-1.3.4-triazol mit 1.3-Diketonen und 1.3-Ketocarbonsäureestern die ersten Repräsentanten heterokondensierter, heterocyclischer Verbindungen gewonnen, deren beide Kerne mehr als ein Stickstoffatom enthalten; es sind das die substituierten 2.3-Triazo-7.0-pyridazine¹⁾ und deren Heterohydroxylsäuren²⁾. Sie stehen, wie ich hier besonders hervorheben will, in naher verwandtschaftlicher Beziehung zu den Benz- und Naphtriazolen von Marckwald³⁾:



die erhalten werden, wenn man Ameisensäure auf α -Pyridyl- und α -Chinolyl-hydrazine einwirken läßt.

Ich habe nun gefunden, daß auch die *C*-Amido-tetrazotsäure mit den obengenannten Ketoenolen und Ketoestern in ähnlichem Sinne wie *N*-1-Amidotriazol reagiert. Unter Austritt von zwei Molekülen

¹⁾ C. Bülow, diese Berichte **42**, 2208 [1909].

²⁾ C. Bülow, diese Berichte **42**, 2596 [1909].

³⁾ W. Marckwald, diese Berichte **31**, 2496 [1898]; Marckwald und Erwin Meyer, diese Berichte **33**, 1885 [1900]; Marckwald und Rudzik, diese Berichte **36**, 1111 [1903].