

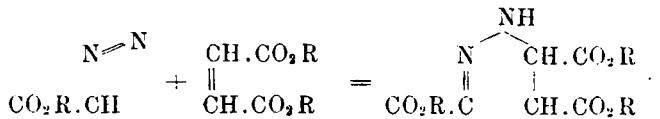
34. August Darapsky: Zur Konstitution der Pyrazolin-carbonsäuren.

[Aus dem Chemischen Institut der städtischen Handels-Hochschule Cöln.]

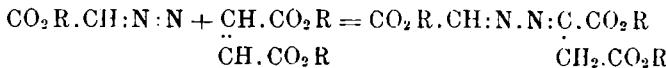
(Eingegangen am 7. Januar 1913.)

Die Ausführungen von C. Bülow¹⁾: »Zur Kenntnis der Buchner-schen Pyrazolin-carbonsäuren«, unter besonderer Berücksichtigung der Darapskyschen Publikation über diese Körper²⁾ nötigen mich zu einer kurzen Erwiderung.

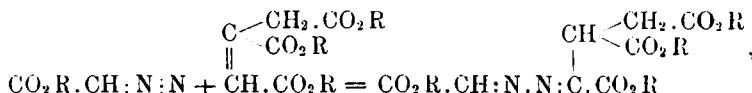
Nach den Untersuchungen von Ed. Buchner³⁾ tritt Diazo-essigester mit Äthylen-carbonsäureestern zu Pyrazolin-Derivaten zusammen, z. B.:



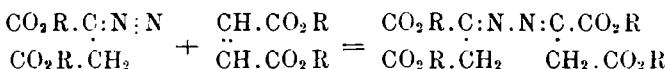
Entgegen dieser Auffassung glaubt Bülow⁴⁾ die so entstehenden Verbindungen als acyclische *gemischte Azine* betrachten zu müssen, z. B.:



Nun wies ich vor einiger Zeit darauf hin, daß nach der neuen Theorie Bülows durch Vereinigung von Diazo-essigester und Aconitsäureester das *gemischte Azin* des [Glyoxylsäure-oxalbernsteinsäure]-esters,



durch Kondensation von Diazo-bernsteinsäureester und Fumar-ester dagegen eine davon gänzlich verschiedene Verbindung, nämlich das *symm. Azin* des Oxalessigesters, entstehen sollte⁵⁾),



während in der Tat, wie ich früher gezeigt habe, in beiden Fällen

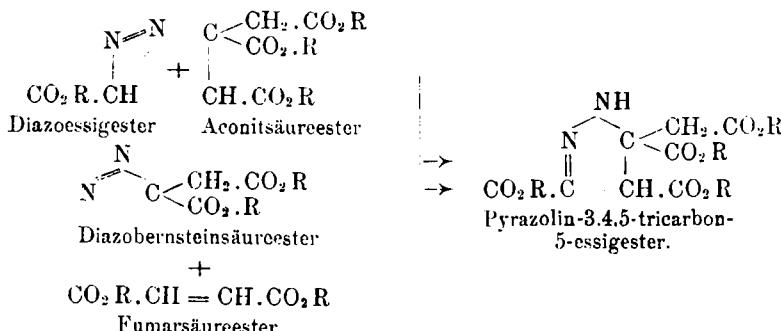
¹⁾ B. 45, 3349 [1912].

²⁾ Vergl. besonders A. 273, 214 [1893].

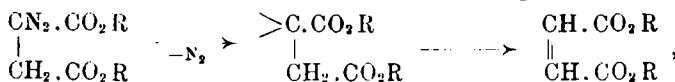
³⁾ B. 44, 3710 [1911]; 45, 528, 3349 [1912].

⁴⁾ B. 45, 797 [1912].

ein und derselbe Pyrazolin-3.4.5-tricarbon-5-essigester erhalten wird¹⁴).



Nach älteren Beobachtungen von Curtius und Koch²⁾ entsteht die gleiche Verbindung auch durch Erhitzen von Diazo-bernstein-säureester allein, indem dieser dabei, wie bei anderen Reaktionen³⁾, unter Austritt von Stickstoff in Fumarester übergeht,



und letzterer sich alsdann mit noch unverändertem Diazoester zum Pyrazolin-Ring zusammenschließt, eine Reaktion, welche der Bildung von Pyrazolin-3.4.5-tricarbonsäureester aus Diazoessigester nach Buchner und von der Heide⁴⁾ völlig entspricht.

Ich stellte zugleich nochmals experimentell fest, daß die Pyrazolin-carbonsäureester, die vermeintlichen Azine Bülow's, ein von echten Azinen gänzlich abweichendes Verhalten zeigen: Während nämlich letztere mit verdünnten Mineralsäuren äußerst leicht in die Komponenten — Aldehyd bzw. Keton und Hydrazin — zerfallen, spalten erstere unter gleichen Bedingungen keine Spur Hydrazinsalz ab^{5).}

Bülow⁶⁾) unterläßt es, sich zu dieser wichtigen Tatsache, aus der schon allein die Unhaltbarkeit seiner Theorie hervorgeht, zu äußern, sondern erteilt obigem Pyrazolin-3.4.5-tricarbon-5-essigester wegen der nach seiner Ansicht »übersichtlicheren und glatten Synthese aus Diazo-essigester und Aconitsäureester« ohne weiteres die Formel des *genischten* Azins des [Glyoxylsäure-oxalbernsteinsäure]-esters. Um aber die Entstehung des gleichen »Azins« aus Diazo-bernsteinsäureester zu erklären, nimmt Bülow an, Diazo-bern-

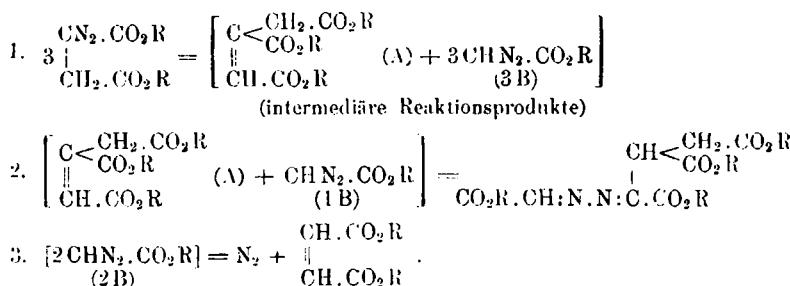
¹⁾ B. 48, 1095 [1910].

²⁾ B. 18, 1299 [1885]; Curtius und Jay, J. pr. [2] 39, 53 [1889].

³⁾ Vergl. Curtius und Müller, B. 37, 1265 [1904].

⁴⁾ B. 34, 345 [1901]. ⁵⁾ B. 45, 799 [1912]. ⁶⁾ B. 45, 3352 [1912].

steinsäureester zerfalle beim Erhitzen primär in Aconitsäureester und Diazo-essigester, welch beide alsdann mit einander zum »Azin« zusammentreten, während der außerdem gebildete Fumarester sekundär aus Diazo-essigester unter Stickstoffabspaltung hervorgehe und an der Bildung des »Azins« überhaupt nicht teilnehme¹):



Einen experimentellen Beweis für diese Erklärung gibt Bülow nicht. Die Bemerkung, »der Diazo-bernsteinsäureester sei in reinem Zustand überhaupt noch nicht dargestellt«, ist nur für den Methylester, nicht aber für den Äthylester zutreffend²). Die Behauptung, »wegen der größeren Zersetzungsfähigkeit des Diazo-bernsteinsäureesters gegenüber der des Diazo-essigesters seien die Reaktionen des einen nicht ohne weiteres auf die des anderen zu übertragen«, ist gänzlich unbegründet; nach allen bisherigen Beobachtungen zeigen vielmehr gerade umgekehrt die beiden Diazoester in ihren Reaktionen die weitestgehende Ähnlichkeit mit einander. Die Annahme, daß Diazo-bernsteinsäureester beim Erhitzen intermediär in Aconitsäureester und Diazo-essigester gespalten werde, steht nicht nur mit aller bisherigen experimentellen Erfahrung im Widerspruch — bei keiner einzigen Umwandlung des Diazo-bernsteinsäureesters wurde jemals Diazo-essigester oder Aconitsäureester erhalten —, sondern ist schon von vornherein aus dem Grunde äußerst unwahrscheinlich, weil sie ja einen bisher noch nie beobachteten Zerfall der Kohlenstoffkette des Bernsteinsäure-Moleküls verlangen würde:



Nicht minder auffallend aber wäre, daß der so neben Diazo-essigester zunächst entstehende zweiwertige Rest nicht, analog anderen zweiwertigen Resten, in statu nascendi unter Verdopplung Fumarester, sondern unter Verdreifachung gerade Aconitester liefern sollte:

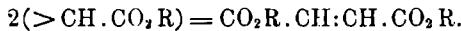


¹) B. 45, 3355 [1912]. ²) Curtius und Müller, B. 37, 1265 [1904].

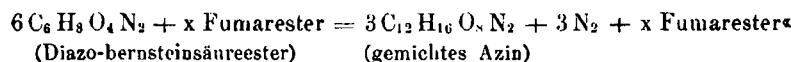
Ganz unverständlich aber wird diese angebliche Bildung von Aconitsäureester dadurch, daß bei dem Zerfall des Diazo-essigesters,



aus dem gleichen zweiwertigen Rest tatsächlich kein Aconitester, sondern Fumarester erhalten wird:



Wenn endlich Bülow behauptet, beim Erhitzen von Diazo-bernsteinsäureester mit fertigem Fumarester wirke letzterer nicht im Sinne der von mir dafür gegebenen Gleichung, sondern »rein katalytisch nach dem Schema¹⁾,



so kann ich mich zur Widerlegung darauf beschränken, einfach meine frühere Beschreibung des betreffenden Versuchs²⁾ zu wiederholen:

»Kondensation mit Fumarsäure-dimethylester.

13 g des obigen Diazo-bernsteinsäure-dimethylesters (50 M. M.)³⁾ wurden mit 7 g pulverisiertem Fumarsäure-dimethylester auf 60° erwärmt. Die zuerst entstandene gelbe Lösung wurde bald dickflüssig und erstarrte nach 2-stündigem Erhitzen völlig zu einem weißen Krystallbrei. Dieser wurde mit wenig Methylalkohol angerieben, abgesaugt, mit Methylalkohol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Das Rohprodukt (10.8 g) schmolz scharf bei 153° und gab beim Umkrystallisieren aus heißem Methylalkohol (145 ccm) schneeweisse, zu Büscheln vereinigte Nadeln (9.2 g) vom Schmp. 154°, die völlig identisch waren mit der aus Diazo-essigester und Aconitsäureester gewonnenen Substanz.

Das Filtrat wurde auf dem Wasserbad eingedampft; das zurückbleibende dicke Öl erstarrte zum Teil nach längerem Stehen. Durch Anreiben mit Methylalkohol und Absaugen wurden so noch 0.3 g gewonnen, die gleichfalls bei 153° schmolzen. Gesamtausbeute somit: 11.1 g, entsprechend 70% der Theorie.

Die Mutterlange wurde von neuem eingedampft; nach mehrmäutlichem Stehen wurde der klebrige Rückstand fest. Durch Behandlung mit wenig kaltem Methylalkohol wurden ungefähr 2 g eines in warmem Methylalkohol sehr leicht löslichen Esters erhalten, vom Schmp. 103°. Da Fumarsäure-methylester bei der gleichen Temperatur schmilzt, so wurde die erhaltene

¹⁾ Ich habe in dem folgenden Schema die von Bülow (B. 45, 3355 [1912]) gebrauchten Formeln der Äthylester durch die der Methylester ersetzt, da sich meine früheren Untersuchungen nur auf die letzteren erstrecken.

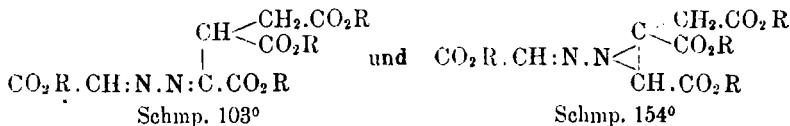
²⁾ B. 43, 1109 [1910].

³⁾ M. M.: Abkürzung für Milli-Mol; die angegebene Zahl (50 M. M.) betrifft, wie sich aus der vorhergehenden Bestimmung des Diazo-Stickstoffs ergibt, den Gehalt an reiner Diazoverbindung.

Substanz zur Identifizierung mittels Eisessig-Bromwasserstoff in den isomeren Ester vom Schmp. 154° übergeführt.«

Dieser Versuch zeigt ohne weiteres, daß entgegen der Auffassung Bülows jedenfalls die Hauptmenge des Fumaresters im Laufe der Reaktion verbraucht wird, da sie anderenfalls bei der ausgezeichneten Krystallisationsfähigkeit des Esters und der sorgfältigen Aufarbeitung der Mutterlaugen hätte wiedergefunden werden müssen. Nehmen wir aber einmal davon ganz abgesehen an, der Fumarester wirke nach Bülows Schema rein katalytisch, das »Azin« entstehe somit einzig aus Diazo-bernsteinsäureester unter Austritt von Stickstoff, so müßte offenbar die Menge des gebildeten »Azins« geringer sein, als die des angewandten Diazoesters: 13 g reinster 100-prozentiger Diazoester könnten so theoretisch nur 11.9 g »Azin« liefern; nun enthielt aber obiger Diazoester nach der Bestimmung des Diazo-Stickstoffs nur 66% oder 8.6 g reine Diazoverbindung, so daß bestenfalls 7.9 g »Azin« hätten entstehen können, während in Wirklichkeit an dem Ester vom Schmp. 153° 11.1 g und an dem stereoisomeren Ester vom Schmp. 103° 2 g, an beiden zusammen also 13.1 g, gewonnen wurden. Die Behauptung Bülows, der Fumarester nehme an der Bildung des »Azins« überhaupt nicht teil, steht somit im Widerspruch mit den Tatsachen.

Bülow¹⁾ betrachtet die beiden stereoisomeren Formen des Pyrazolin-3.4.5-tricarbon-5-essigesters als bindungsisomere gemischte Azine:



Nach dieser Auffassung sollte man zunächst nicht nur bei der Kondensation von Aconitester, sondern bei der von allen Äthylen-carbonsäureestern mit Diazo-essigester das Auftreten je zweier Isomeren erwarten, z. B. unter Anwendung von Fumarester die beiden Verbindungen,



was aber durch die bisherigen Beobachtungen nicht bestätigt wird. Weiter sind solche Substanzen, die den von Bülow in obigem Ester

¹⁾ B. 45, 3353 [1912].

vom Schmp. 154° angenommenen dreigliedrigen Ring in der Tat enthalten, wie das Äthylenimin¹⁾, das frühere Vinylamin²⁾, $\text{NH} \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \text{CH}_2 \end{array}$, dadurch charakterisiert, daß sie äußerst leicht Halogenwasserstoffe und andere Säuren unter Öffnung des Ringes anlagern, während obiger Ester aus seinem niedriger schmelzenden Isomeren gerade mittels Eisessig-Bromwasserstoff erhalten wird. Endlich aber liefern in anderen Fällen Azine mit Säuren in Gegenwart wenig dissoziierender Lösungsmittel keine Imine, sondern Pyrazoline, wie ich dies bereits neulich ausdrücklich hervorhob³⁾, und wie dies auch Bülow⁴⁾ selbst für die Bildung von Phenyl-pyrazolin-dicarbonsäureester bezw. Phenyl-pyrazolin mittels konzentrierter Salzsäure aus dem Kondensationsprodukt von Diazo-essigester und Zimtsäureester aufnimmt. Es wäre doch sehr befremdend, daß dieses »Azin« Chlorwasserstoff an den Enden des konjugierten Systems $\begin{array}{c} >\text{C}:\text{N}.\text{N}:\text{C}< \\ \text{1} \quad \text{2} \quad \text{3} \quad \text{4} \end{array}$ in 1.4-Stellung, das »Azin« aus Diazo-essigester und Aconitester dagegen Bromwasserstoff in 3.4-Stellung anlagern und dann unter Wiederabspaltung der Elemente von Halogenwasserstoff im einen Fall ein fünfgliedriger, im anderen aber ein dreigliedriger Ring⁵⁾ entstehen sollte.

Wenn Bülow⁶⁾ weiter behauptet, durch seine Besprechung⁷⁾ der Antwort Buchners⁸⁾ »noch schärfer als vorher erwiesen zu haben, daß diejenigen Kondensationsprodukte aus Diazoessigester und Säureestern mit doppelter Bindung, welche unter bestimmten Bedingungen ihren gesamten Stickstoff abspalten, keine Abkömmlinge des heterocyclischen Pyrazolins sein können, sondern in die Klasse der »gemischten Azine« eingeordnet werden müssen«, so möchte ich diesen »Beweisen« nur kurz folgende Tatsachen entgegenhalten:

1. Alle bisher bekannten Azine spalten im Gegensatz zu den Pyrazolin-carbonsäureestern mit verdünnten Mineralsäuren leicht Hydrazinsalz ab; dieses gilt nicht nur von den Azinen gewöhnlicher Aldehyde und Ketone, sondern auch von den *symm.* Azinen aus Aldehyd- und Ketonsäure-Abkömmlingen, welche den »gemischten Azinen« Bülows in ihrer Zusammensetzung besonders nahestehen. So liefert z. B. das Azin des Glyoxylsäureamids nach Curtius, Darapsky

¹⁾ Howard und Marekwald, B. 32, 2036 [1899].

²⁾ Gabriel, B. 21, 1049, 2664 [1888]. ³⁾ B. 45, 799 [1912].

⁴⁾ B. 45, 532 [1912]. ⁵⁾ Bülow, B. 45, 3354 [1912].

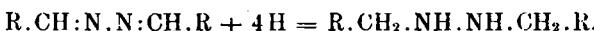
⁶⁾ B. 45, 3350 [1912]. ⁷⁾ B. 45, 528 [1912]. ⁸⁾ B. 45, 117 [1912].

und Müller¹⁾) mit verdünnter Schwefelsäure schon in der Kälte und das Azin des Acetessigesters, wie ich mich selbst an einem nach den Angaben von Wolff²⁾) dargestellten Präparate überzeugt habe, bei kurzem Kochen reichliche Mengen Hydrazin.

2. Die aromatischen Aldazine³⁾ spalten beim Destillieren keineswegs glatt, die fetten Aldazine⁴⁾ und Ketazine⁵⁾ überhaupt keinen Stickstoff ab.

3. Daß Pyrazolin selbst und seine Alkyl- und Phenyl-Derivate unzersetzt destillieren, die Pyrazolin-carbonsäureester dagegen nicht, ist kein Beweis, daß letztere keine wahren Pyrazoline sein können; könnte man doch mit gleichem Recht den fetten Aldazinen eine andere Konstitution zuerteilen als den aromatischen.

4. Nach den Untersuchungen von Curtius⁶⁾ addieren die Azine bei energischer alkalischer Reduktion mit Natriumamalgam ausnahmslos vier Wasserstoffatome unter Bildung von Dihydrazinen:



Danach sollte 4-Phenyl-pyrazolin-dicarbonsäure, als Azin betrachtet, bei der Reduktion gleichfalls vier, nicht aber, wie es in der Tat der Fall ist⁷⁾, nur zwei Wasserstoffatome aufnehmen. Wenn sich demgegenüber Bülow⁸⁾ auf den »modernen theoretischen Standpunkt« beruft und behauptet, »nach den leitenden Grundsätzen Thieles gehe hierbei die gegen Reduktionsmittel labile Form der konjugierten Bindung in die stabile, nicht weiter reduzierbare Azo-Verbindung über:



so möchte ich nur darauf hinweisen, daß gerade nach den Beobachtungen Thieles⁹⁾ derartige fette Azoverbindungen nicht direkt durch Reduktion von Azinen, sondern nur indirekt durch Oxydation von Dihydrazinen erhältlich sind und äußerst labile Substanzen darstellen, die sich mit Alkalien oder Säuren sofort in die isomeren Hydrazone umlagern und sich mit Amalgam glatt zu den um zwei Wasserstoffatome reichereren Dihydrazinen reduzieren lassen¹⁰⁾.

¹⁾ B. **39**, 3429 [1906]. ²⁾ B. **37**, 2830 [1904].

³⁾ Curtius, J. pr. [2] **85**, 482 [1912].

⁴⁾ Curtius und Zinkeisen, J. pr. [2] **58**, 325 [1898]; Franke, M. **19**, 524 [1898]; **20**, 847, 873 [1899].

⁵⁾ Curtius und Thun, J. pr. [2] **58**, 315 [1898].

⁶⁾ J. pr. **62**, 83 [1900]; **85**, 37 [1912]. ⁷⁾ Buchner, **45**, 118 [1912].

⁸⁾ B. **45**, 531 [1912]. ⁹⁾ A. **376**, 244 [1910].

¹⁰⁾ Vergl. auch B. **42**, 2580 [1909].

5. Bülow¹⁾ verlangt zur Stütze der alten Auffassung die Überführung der Pyrazol-carbonsäureester in Pyrazolin-carbonsäureester; nun lassen sich wohl *N*-Phenyl-pyrazole²⁾ leicht zu den zugehörigen Pyrazolinen reduzieren, nicht aber das Pyrazol³⁾ selbst, so daß die Beständigkeit der Pyrazol-carbonsäureester gegen Reduktionsmittel ganz dem Verhalten ihrer Muttersubstanz entspricht. Dann aber dürfte, um die Beweiskraft der umgekehrten Reaktion, der so leicht erfolgenden Oxydation der Pyrazolin- zu Pyrazol-carbonsäuren⁴⁾, zu erschüttern, die bloße Behauptung Bülows⁵⁾ von der äußerst leichten Bildung der Pyrazole aus »Azinen« wegen der enormen inneren Beständigkeit des Pyrazolringes doch nicht genügen; sind doch eben derartige glatte Oxydationen offener Ketten zu Heterocyclen mittels alkalischer Ferricyankalium-Lösung oder mittels Luftsauerstoff meines Wissens bisher noch nicht beobachtet worden.

Es liegt somit keinerlei Anlaß vor, die alte Buchnersche Anschauung über die Konstitution der Pyrazolin-carbonsäuren zu verlassen.

35. M. Gomberg: Über Triphenylmethyl-oxyd.

(Eingegangen am 13. Januar 1913.)

Im soeben erschienenen Heft von Liebigs Annalen berichtet Schlenk⁶⁾, daß es ihm nicht gelungen sei, Triphenylmethyl-oxyd mit Hilfe der sonst für ähnliche Zwecke benutzbaren Reaktionen zu erhalten. Aus diesem negativen Resultat schließt er: Es erscheint recht unwahrscheinlich, daß Triphenylmethyl-oxyd überhaupt existenzfähig ist.

Schleunks Beobachtungen in Bezug auf die anomale Wirkung des Silberoxyds auf das Triphenyl-chlor-methan können wir nur bestätigen. Nachdem wir uns aber eingehender mit der Einwirkung verschiedener Metalloxyde auf dieses Triphenylmethyl-Derivat beschäftigt hatten, stellte es sich heraus, daß Quecksilberoxyd normal reagiert und fast quantitativ Triphenylmethyl-oxyd gibt. Unter Zuhilfenahme dieser Reaktion wurde im hiesigen Laboratorium dann noch eine ganze Anzahl von Triarylmethyl-oxyden dar-

¹⁾ B. 45, 530, 3350 [1912].

²⁾ Knorr, B. 26, 101 [1893]. ³⁾ Buchner, A. 273, 266 [1893].

⁴⁾ Buchner, B. 45, 118 [1912].

⁵⁾ B. 45, 530 [1912].

⁶⁾ A. 394, 180 [1912].