

und zeigt, wie man von der Oxalsäure, dem wahrscheinlich ersten Produkt der Assimilation¹⁾ zu den Koblehydraten übergehen kann, die in der Pflanze wohl an Stelle des Formaldehyds bei der Zersetzung der Glykolsäure auftreten.

Äpfelsäure und Citronensäure kommen zur Glykolsäure in ein ähnliches Verhältnis wie die Stärke zur Glykose; es sind vorübergehende Aufspeicherungsformen der Glykolsäure.

Insgesamt erkennen wir in den Pflanzensäuren, nämlich in der Oxalsäure, Ameisensäure, Glyoxalsäure, Glykolsäure, Äpfelsäure und Citronensäure, die Vorstufen der Kohlenhydrate, was übrigens schon Justus von Liebig klar geworden war.

Ohne auf weitere biologische Folgerungen einzugehen, möchte ich vorbeugend hier nur bemerken, daß ich nicht meine, die verschiedenen Verwandlungen der Pflanzensäuren, die in dieser Arbeit zum Teil durch Licht eingeleitet werden, müßten auch in der lebenden Pflanze durch Licht bewirkt werden. Die Pflanze verfügt über spezifische Fermente. Wenn wir uns mit Vorliebe des Lichtes bedienen, so geschieht es, weil uns dieses als universeller Katalysator dienen kann.

Zürich, Eidgen. Techn. Hochschule.

102. August Darapsky: Zur Konstitution der Pyrazolin-carbonsäuren. (Dritte Mitteilung.)

[Aus dem Chemischen Institut der städtischen Handels-Hochschule Köln]. (Eingeg. am 22. Febr. 1913; vorgetragen vom Verfasser in der Sitzung vom 10. März 1913).

In der ersten Mitteilung²⁾ habe ich gezeigt, daß die Auffassung C. Bülow's³⁾, wonach die Kondensationsprodukte der Diazo-fettsäureester mit Äthylen-carbonsäureestern keine Pyrazolin-Derivate darstellen, sondern als acyclische *gemischte* Azine zu betrachten sind, weder neu noch zutreffend ist, da nach dieser Ansicht bei folgerichtiger Anwendung auf die Vereinigung von Diazo-bernsteinsäureester und Fumarester dem so entstehenden Körper die schon vor 27 Jahren von Curtius und Koch⁴⁾ vorläufig aufgestellte Formel des *unsymm.* Azin-bernsteinsäureesters oder mit anderen Worten des *symm.* Azins des Oxal-essigsäureesters zukommen müßte, während

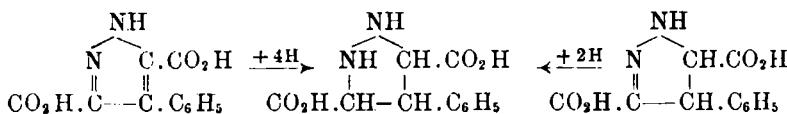
¹⁾ E. Baur, Z. physik. Chem. 68, 706 [1908]; 72, 336 [1910].

²⁾ B. 45, 797 [1912]. ³⁾ B. 44, 3710 [1911]. ⁴⁾ B. 18, 1304 [1885].

ich bereits anderthalb Jahre vor der ersten Veröffentlichung Bülows die wahre Natur dieser Verbindung als Pyrazolin-3.4.5-tricarbon-5-essiger erkannt hatte^{1).}

Die von Bülow²⁾ in seiner Entgegnung in sachlicher Hinsicht erhobenen Einwände habe ich in der zweiten Mitteilung³⁾ an Hand der Tatsachen widerlegt und zugleich gezeigt, daß auch die angeblichen Beweise Bülows⁴⁾ gegenüber den Ausführungen von Ed. Buchner⁵⁾ in Wirklichkeit künstliche Konstruktionen darstellen, die mit den Tatsachen in unvereinbarem Widerspruch stehen.

Inzwischen ist es mir gelungen, einen weiteren experimentellen Beweis für die Richtigkeit der alten Buchnerschen Anschauung zu erbringen: 4-Phenyl-pyrazol-3.5-dicarbonsäure⁶⁾ lässt sich in alkalischer Lösung mittels Natriumamalgam unter Aufnahme von 4 Wasserstoffatomen glatt zu derselben 4-Phenyl-pyrazolidin-3.5-dicarbonsäure reduzieren, die früher von Buchner und Perkel⁷⁾ durch Reduktion von 4-Phenyl-pyrazolin-3.5-dicarbonsäure gewonnen wurde:



Die Auffassung Bülows ist damit abermals durch das Experiment als gänzlich irrig erwiesen: 4-Phenyl-pyrazolidin-3.5-dicarbonsäure ist nicht, wie Bülow⁸⁾ will, eine offene Azo-Verbindung, sondern ein wahres Pyrazolidin-Derivat, da sie durch Reduktion des zugehörigen Pyrazol-Körpers erhältlich ist; da ferner die gleiche Säure auch aus 4-Phenyl-pyrazolin-3.5-dicarbonsäure entsteht, so stellt auch letztere kein acyclisches gemischtes Azin, sondern ein echtes Pyrazolin-Derivat dar.

Damit dürfte es wohl gelungen sein, die in der Chemie der Pyrazolin-carbonsäuren nun schon ein Jahr lang von Bülow ohne jede experimentelle Begründung nur auf Grund theoretischer Spekulationen und in Unkenntnis der einschlägigen Arbeiten versuchte Verwirrung endgültig zu beseitigen.

Als ich gelegentlich Hrn. Prof. Buchner von der Absicht Mitteilung machte, 4-Phenyl-pyrazol-3.5-dicarbonsäure zu dem zugehörigen Pyrazolidin-Derivat zu reduzieren, war dieser so freundlich mir mit-

¹⁾ B. 43, 1095 [1910]. ²⁾ B. 45, 3349 [1912]. ³⁾ B. 46, 218 [1913].

⁴⁾ B. 45, 528 [1912]. ⁵⁾ B. 45, 117 [1912].

⁶⁾ Buchner und Fritsch, B. 26, 257 [1893]. ⁷⁾ B. 36, 3779 [1903].

⁸⁾ B. 45, 581 [1912].

zuteilen, daß er mit Versuchen beschäftigt sei, das gleiche Ziel nach dem neuen Reduktionsverfahren von Willstätter und Hatt¹⁾ mittels Wasserstoff bei Gegenwart von Platinschwarz in Eisessig-Lösung zu erreichen. Wider Erwarten gelang es aber Buchner auf diesem Wege nicht, die Phenyl-pyrazol-dicarbonsäure oder deren Äthylester zu reduzieren; ebensowenig konnten so aus Pyrazol-tricarbonsäure-methyl-ester oder aus der freien Pyrazol-dicarbonsäure die zugehörigen Pyrazolidin-Derivate erhalten werden²⁾. Dieses negative Ergebnis ist insofern überraschend, als nach vorläufigen Versuchen Natriumamalgam unter geeigneten Bedingungen ganz allgemein Pyrazolcarbonsäuren in Pyrazolidin-carbonsäuren überzuführen vermag.

Experimentelles.

4-Phenyl-pyrazolidin-3.5-dicarbonsäure,
 $C_6H_5.C_3H_5N_2(CO_2H)_2$.

I. Aus 4-Phenyl-pyrazol-3.5-dicarbonsäure,
 $C_6H_5.C_3H_5N_2(CO_2H)_2$.

2.32 g 4-Phenyl-pyrazol-3.5-dicarbonsäure³⁾ (10 M. M.⁴⁾) wurden in einem Erlenmeyer von 500 ccm Inhalt mit 100 ccm Wasser übergossen, 300 g 2.3 prozentiges Natriumamalgam (entsprechend 300 M. A. Wasserstoff) hinzugefügt und 18 Stunden am Rückflußkühler in einem 80—90° warmen Wasserbade erwärmt. Das Amalgam war danach völlig verbraucht. Die klare alkalische Lösung wurde vom Quecksilber abgegossen und in der Wärme mit Eisessig eben angesäuert. Auf Zusatz von konzentrierter Bleiacetat-Lösung schied sich das Bleisalz der 4-Phenyl-pyrazolidin-3.5-dicarbonsäure als schwerer, weißer, krystallinischer Niederschlag ab. Dieser wurde nach dem Erkalten abgesaugt, in Wasser suspendiert und längere Zeit Schwefelwasserstoff eingeleitet. Der aus einem Gemenge von Schwefelblei und der freien Säure bestehende Niederschlag wurde mehrmals mit heißem Wasser ausgezogen und die vereinigten Filtrate sofort in einer großen Schale im Vakuumexsiccator in etwa 3—4 Stunden auf ungefähr 50 ccm eingedampft; dabei schied sich die Säure in schneeweissen, feinen Büscheln radialstrahlig angeordneter Nadeln in fast reinem Zustand ab. Bei gelungener Reduktion ist das erhaltene Produkt zum Unterschiede von der zugehörigen Phenyl-pyrazol- und Phenyl-pyrazolin-dicarbonsäure in wenig mäßig verdünnter Salzsäure klar löslich. Zur

¹⁾ B. 45, 1471 [1912].

²⁾ Gütige Privatmitteilung von Hrn. Prof. Buchner.

³⁾ Dargestellt nach Buchner und von der Heide, B. 35, 34 [1902].

⁴⁾ M. M. = Milli-Mol.

Analyse wurde die Substanz nochmals aus heißem Wasser umkristallisiert; 1 g erforderte etwa 150 ccm siedendes Wasser zur Lösung. Beim Erkalten fiel die Substanz in feinen, leichten Nadeln wieder aus.

0.1526 g Sbst.: 0.3133 g CO₂, 0.0731 g H₂O. — 0.2299 g Sbst.: 23.8 ccm N (16°, 758 mm).

C₁₁H₁₂O₄N₂(236.1). Ber. C 55.91, H 5.12, N 11.87.
Gef. » 55.99, « 5.36, » 11.99.

H. Aus 4-Phenyl-pyrazolin-3.5-dicarbonsäure, C₆H₅.C₃H₂N₂(CO₂H)₂¹⁾.

Die Reduktion wurde in gleicher Weise wie oben, aber mit 2.34 g 4-Phenyl-pyrazolin-3.5-dicarbonsäure (10 M. M.) ²⁾ und 100 ccm Wasser unter Anwendung von 100 g 2.3-prozentigem Natriumamalgam (entsprechend 100 M. A. Wasserstoff) und 8-stündigem Erhitzen auf 80—90° ausgeführt. Die erhaltene Säure erwies sich als völlig identisch mit der nach I gewonnenen Substanz. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0.2680 g Sbst.: 0.5500 g CO₂, 0.1260 g H₂O. — 0.2505 g Sbst.: 26.1 ccm N (19°, 763 mm).

C₁₁H₁₂O₄N₂ (236.1). Ber. C 55.91, H 5.12, N 11.87.
Gef. » 55.97, « 5.26, » 11.97.

Nach Buchner und Perkel ³⁾ soll die Säure in Sodalösung Kaliumpermanganat nicht sofort entfärben und von Brom nicht angegriffen werden. Da obiges Produkt sich anders verhielt, war Hr. Prof. Buchner auf meine Mitteilung hin so freundlich, ein noch vorhandenes altes Präparat von Perkel wiederholt umkristallisieren zu lassen; auch diese Substanz entfärbte in $\frac{1}{10}$ -n. Sodalösung eine etwa $\frac{1}{100}$ -n. Kaliumpermanganat-Lösung augenblicklich und ward, in Bromwasserstoffsäure gelöst, gleich der von mir erhaltenen Säure durch Bromwasser sofort angegriffen unter Bildung eines flockigen, gelblichen, noch nicht näher untersuchten Niederschlages. Das Verhalten der Phenyl-pyrazol-dicarbonsäure und ihrer beiden Reduktionsprodukte in Sodalösung gegen Kaliumpermanganat ist sehr charakteristisch; das Pyrazol ist gegen Permanganat völlig beständig, das Pyrazolin dagegen entfärbt Permanganat äußerst schnell, wenn auch nicht so plötzlich wie das völlig reduzierte Pyrazolidin.

¹⁾ Vergl. Dessauer, Dissertation, München 1892, sowie Buchner und Perkel, B. 36, 3779 [1903].

²⁾ Dargestellt nach Buchner, B. 21, 2644 [1888]. ³⁾ B. 36, 3780 [1903].

Da ich auch den Zersetzungspunkt niedriger fand wie Buchner und Perkel¹⁾ (227—228°), war Hr. Prof. Buchner so liebenswürdig, mir das zweimal frisch umkristallisierte Präparat Perkels zum Vergleich zu übersenden; dabei ergab sich völlige Übereinstimmung der verschiedenen Proben. Der Zersetzungspunkt ist nämlich in weitem Maße von der Geschwindigkeit des Erhitzen abhängig; bei langsamem Erhitzen tritt das Aufschäumen bereits gegen 220° ein, wie auch Dessauer²⁾ angibt, bei raschem dagegen erst gegen 226°. Während die Säure ferner an der Luft völlig beständig ist, färbt sich die wäßrige Lösung, wie bereits Dessauer³⁾ beobachtet hat, bei kurzem Stehen gelb.

Bei Ausführung obiger Versuche hat mich mein Privatassistent, Hr. Dr. Moreswar Prabhakar, mit Eifer und Geschick unterstützt, wofür ich ihm auch an dieser Stelle bestens danke.

103. A. Thiel: Das Wesen der Zeitreaktion zwischen Kohlensäure und Basen.

(Eingegangen am 27. Februar 1913.)

Vor kurzem⁴⁾ habe ich unter Bezugnahme auf eine Mitteilung von Vorländer und Strube⁵⁾ über eigene Erfahrungen und Ansichten betreffend die langsame Neutralisation der Kohlensäure berichtet. Weitere Versuche haben inzwischen neues Material geliefert, das für die Auffassung vom Wesen des genannten Vorganges von Bedeutung ist.

Während der erste Entdecker des Phänomens, Mac Bain⁶⁾, die Frage offen lässt, ob wir hier tatsächlich den ersten bekannten Fall einer langsam verlaufenden, sonst aber normalen Neutralisation oder die Folgeerscheinung einer Zeitreaktion zwischen Kohlensäure-anhydrid und Wasser haben, trug ich kein Bedenken, mich für die letztere Auffassung zu entscheiden, also die Hydratation des Kohlendioxyds als geschwindigkeitsbestimmend anzusehen. Denn einfache Spaltungen von Elektrolyten verlaufen ebenso wie die inversen Reaktionen nach allem, was wir schon seit längerer Zeit über die Besonderheiten der Ionenreaktionen wissen, praktisch momentan, und neuere, exakte Untersuchungen⁷⁾ haben gerade für einen Neutra-

¹⁾ B. 36, 3779 [1903]. ²⁾ Dissertation, S. 28. ³⁾ Ebenda.

⁴⁾ B. 46, 241 [1913]. ⁵⁾ B. 46, 172 [1913]. ⁶⁾ Soc. 101, 816 [1912].

⁷⁾ Benedicks, Ph. Ch. 70, 12 [1910].