

stellt, welche hoffentlich Hrn. Knorr nicht bei der Fortsetzung seiner Arbeit stören werden.

Die Pyrrol-Base wird durch Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei 240° reduziert und die Hydrierung wie bei unseren Hämopyrrol-Komponenten vervollständigt mit Hilfe von Platin und Wasserstoff. Das Pyrrolidin siedet anscheinend niedriger als das Iso-Hämopyrrolidin, nämlich um 145°; seine Derivate unterscheiden sich erheblich von den beschriebenen isomeren Verbindungen.

Das Chlorplatinat krystallisiert aus Wasser, worin es heiß ziemlich leicht, kalt schwer löslich ist, in spießigen Prismen vom Schmp. 220° (ohne Krystallwasser). Es löst sich auch in Alkohol beim Kochen beträchtlich und krystallisiert daraus vollständig beim Erkalten in hellgelben, feinen Prismen.

0.2234 g Subst.: 0.0646 g Pt. — 0.2074 g Subst.: 0.0596 g Pt.

(C₈H₁₇N)₂Cl₆Pt. Ber. Pt 29.37. Gef. Pt 28.92, 28.74.

Der α-Naphthyl-harnstoff scheidet sich leicht ölig aus, er krystallisiert aber aus verdünnter, 50-proz. alkoholischer Lösung in unscharf begrenzten, rhombenförmigen Blättchen vom Schmp. 109—110°.

0.2041 g Subst.: 16.7 ccm N (15°, 713 mm).

C₁₉H₂₄ON₂. Ber. N 9.46. Gef. N 9.09.

Der Naphthylharnstoff des Iso-Hämopyrrolidins schmilzt bei 138°, das Chlorplatinat dieser Base bei 191—192°.

498. Carl Bülow: Über die Konstitution der sogenannten Pyrazolin-carbonsäuren Hd. Buchners¹⁾.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 27. November 1911.)

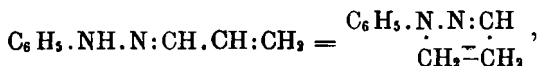
Beobachtungen über das Verhalten der am Stickstoff hängenden Amido-Gruppe heterocyclischer Verbindungen veranlaßten mich, auf die Literatur des Pyrazolins und seiner Derivate genauer einzugehen. Emil Fischer²⁾ und sein Mitarbeiter Oskar Knoevenagel³⁾ beobachteten, daß Phenylhydrazin auf Acrolein einwirkt. Sie nehmen an, daß sich das bei dieser Reaktion zu erwartende Acrolein-

¹⁾ Die nachfolgende Abhandlung ist im Januar 1906 geschrieben, in dessen aus persönlichen Gründen bisher noch nicht publiziert worden. Die Erörterungen Thieles in Heft 13 dieser B. »Über die Konstitution der aliphatischen Diazoverbindungen usw.« veranlassen mich, sie jetzt zu veröffentlichen. B w.

²⁾ Emil Fischer, B. 19, 1567 [1886].

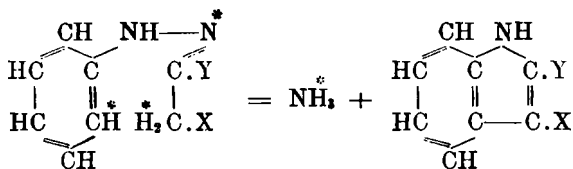
³⁾ E. Fischer und O. Knoevenagel, A. 239, 194 [1887].

phenylhydrazon nicht bildet — da das Kombinationsprodukt bei Verschmelzen mit Chlorzink nicht in ein Indol-Derivat übergeht —, sondern daß durch Bindungswechsel das cyclische Phenyl-pyrazolin:

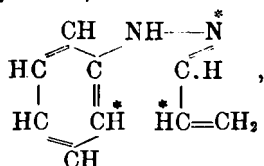


entstehe.

Der negative Befund dürfte für sich allein nicht stichhaltig sein, denn zur Indol-Bildung ist ein dem β -Stickstoff β -benachbartes Methyl oder Methylen nötig, wie sich aus der allgemeinen Gleichung



ergibt, worin X und Y einwertige Reste bedeuten. Diese Bedingung ist im Acroleinphenylhydrazon,



nicht erfüllt, es kann also auch keinen Indol-Abkömmling liefern.

Weit wichtiger für die Formulierung des Fischer-Knoevenagelschen Körpers als Pyrazolin ist die Beobachtung, daß seine sauren Lösungen sich gegen eine Reihe von Oxydationsmitteln ganz genau so verhalten¹⁾, wie das von Balbiano gewonnene Reduktionsprodukt des 1-Phenylpyrazols²⁾ aus Phenylhydrazin und Epichlorhydrin, das 1-Phenyl-dihydro-pyrazol³⁾.

Diese auffallende, den beiden auf so verschiedenen Wegen erhaltenen Körpern gemeinsame Reaktion, charakterisiert sich durch eine rotviolette Färbung, die — bei Anwendung von Kaliumbichromat — noch bei einer Verdünnung von 1:25000 in Erscheinung tritt. Sie allein ist uns Beweis genug für die Richtigkeit der Fischerschen Annahme über die Wechselwirkung zwischen seiner Base und dem ungesättigten Aldehyd. Dazu kommt noch, daß 1-Phenyl-pyrazolin

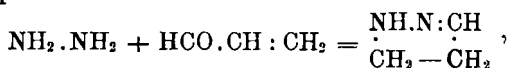
¹⁾ Knorr, B. 18, 2259 [1885]; 26, 201 [1893].

²⁾ Balbiano, G. 18, 354–379 [1888].

³⁾ Balbiano, R. A. L. 1887, 339; B. 20, Ref. 329 [1887].

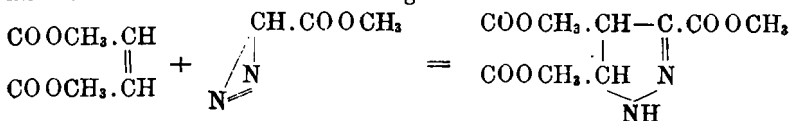
auch durch Oxydation von 1-Phenyl-pyrazolidin mit Luftsauerstoff oder mit Quecksilberoxyd in Gegenwart von Äther gewonnen werden kann, so daß ein Zweifel über die ringförmige Anordnung des mit dem Phenyl verbundenen Atomkomplexes $C_3H_5N_2$ nicht obwalten kann. Es ist eine sehr beständige, bei $51-52^\circ$ schmelzende Base, die bei $273.5-274^\circ$ siedet.

Als später Curtius und Wirsing¹⁾ das nicht substituierte Hydrazin auf Acrolein einwirken ließen, formulierten sie die Reaktion in entsprechender Weise wie oben:



d. h., es bildet sich aus den Komponenten das Pyrazolin selbst, welches sich von seinem 1-Phenyl-Derivat vor allen Dingen dadurch unterscheidet, daß es die Knorrsche Pyrazolin-Reaktion nicht zeigt und gegen Oxydationsmittel so unbeständig ist, daß es sich unter Gasentwicklung zersetzt. Das kann seinen Grund in dem Umstande finden, daß keines seiner Wasserstoffatome durch das stabilisierende Phenyl vertreten ist. Dagegen läßt sich Pyrazolin unzerlegt bei 144° destillieren und ist auch verhältnismäßig recht beständig gegen die Einwirkung von Salzsäure bei höherer Temperatur und unter Druck im Gegensatz zu den sekundären, unsymmetrisch substituierten Hydrazinen. Diese Gründe sind ausschlaggebend für die Annahme, daß auch die Curtiussche Verbindung kein Acroleinhydrazon, sondern das ringförmige Pyrazolin ist.

In vollstem Gegensatz zu den wesentlichen Eigenschaften der eben besprochenen Körper stehen die sogenannten Pyrazolin-carbonsäuren Buchners, welche sich nach seinen und nach früheren Angaben von Curtius²⁾ bilden, wenn man aliphatische Diazo-Verbindungen auf ungesättigte Mono- oder Dicarbonsäuren der Äthylereihe einwirken läßt³⁾ oder sie mit monohalogen-substituierten gesättigten Säuren zusammenlegt. So soll z. B. entstehen aus Diazoessigester und Fumarsäureester: 3.4.5-Pyrazolin-tricarbonsäureester der Gleichung



gemäß.

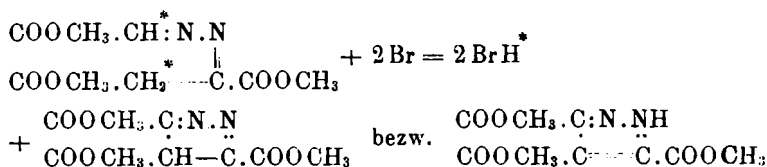
Diazomethan soll in ganz analoger Weise reagieren⁴⁾.

¹⁾ Wirsing, Inaug.-Diss., Kiel 1893; J. pr. [2] 50, 531, 538 [1894].

²⁾ Curtius, J. pr. [2] 39, 138 [1889]. ³⁾ Buchner, A. 273, 223 [1893].

⁴⁾ v. Pechmann, B. 27, 1890 [1894]; 28, 860 [1895].

Reaktionsgleichung irgendwie gezwungen erscheint. Der Prozeß würde folgendermaßen verlaufen:



Von nun an werden denn wohl die Buchnerschen Formeln seiner Kondensationsprodukte aus Diazoessigester und Säuren mit doppelter Kohlenstoffbindung im Sinne der vorstehenden Abhandlung umzuwandeln sein.

494. Edmund O. von Lippmann: Über ein Vorkommen von Chitin.

(Eingegangen am 9. Dezember 1911.)

Auf der Oberfläche eines Gefäßes, das mit etwas verdünntem Ablaufsirup gefüllt in einer Zuckerfabrik mehrere Monate stehen geblieben war, fand sich nach dieser Zeit eine eigentümliche, dünne, weiße Haut vor, die durch ihre große Steifigkeit, ihre hohe Zähigkeit und ihre verfilzte Beschaffenheit Aufmerksamkeit erregte; man konnte sie von der Oberfläche in ganzen Stücken abheben, und diese durch Auskochen und Auskneten mit Wasser, in dem sie ganz unlöslich waren, fast vollkommen reinigen. Die so erhaltene Masse bildete, sorgfältig getrocknet, ein lichtgraues, amorphes Pulver, zersetzte sich beim Erhitzen unter Verbreitung eines zugleich nach Säure und nach Caramel riechenden Dunstes, war auch unlöslich in Alkohol, Äther, Zuckerpflösung, Alkali, Essigsäure und anderen verdünnten Säuren, ging aber beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure unschwer in Lösung, wobei sich alsbald ein krystallisierter Stoff abschied. Eine Probe von diesem, die mir unter Beschreibung seiner Herkunft zugesandt wurde, erwies sich als Glykosamin-chlorhydrat; durch Umkrystallisieren gereinigt, mit absolutem Alkohol und Äther gewaschen und vorsichtig getrocknet, bildete die Substanz schöne, glänzende Krystalle von der Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2, \text{HCl}$ (ber. 33.41% C, 16.47% Cl; gef. 33.32% C, 16.39% Cl), die sich leicht in Wasser lösten, kaum in Alkohol, gar nicht in Äther, und zeigte in 5-prozentiger, frisch dargestellter, wäß-