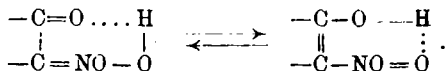


2. Gleichgewichte zwischen chromoisomeren, d. i. valenzisomeren, *aci*-Nitro-Körpern; angezeigt durch Veränderung der Qualität der Absorption, und zwar, wenn man von der schwächer absorbierenden (farblosen) Form ausgeht, graphisch durch eine Verschiebung des *aci*-Nitro-Bandes nach dem Rot bei konstanter Höhe desselben. So bildet die farblose *aci*-Nitro-barbitursäure in ihren gelben wäßrigen Lösungen ein Valenzisomerie-Gleichgewicht:



Die meisten Nitro-Körper bilden nur eins von diesen beiden Gleichgewichten. Gewisse konjugierte *aci*-Nitro-Verbindungen isomerisieren sich also zu echten Nitro-Körpern, aber nicht zu Chromoisomeren; andere zu Chromoisomeren, aber nicht zu echten Nitro-Körpern. Zu den nur in chromoisomeren Formen existierenden konjugierten *aci*-Nitro-Körpern gehören auch die *p*-Nitro-phenole und ihre Derivate, die wegen ihrer großen optischen Ähnlichkeit mit den Nitro-barbitursäuren die Bedeutungslosigkeit des Benzolrings für das Zustandekommen der selektiven Absorption, wenigstens für die *para*-Reihe, deutlich beweisen.

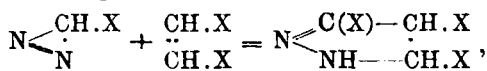
Zwischen den negativ substituierten Nitro-Verbindungen einerseits und den negativ substituierten Ketonen (z. B. Acetessigester) andererseits besteht eine weitgehende optische und chemische Analogie, auch hinsichtlich ihrer Isomerisation, wonach den konjugierten *aci*-Nitro-Körpern die »konjugierten« Enolsalze entsprechen.

14. Eduard Buchner: Widerlegung der Ansichten C. Bülow's über die Pyrazolin-carbonsäuren.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 5. Januar 1912.)

Die Einwirkung von Diazoessigester auf Ester mit Äthylenbindung habe ich vor längerer Zeit¹⁾ für das Beispiel des Fumar-säureesters wie folgt formuliert²⁾:



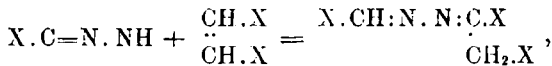
wonach bei der Kondensation im vorliegenden Fall Pyrazolin-tricarbonsäureester entsteht. Im letzten Heft dieser Berichte³⁾ hat nun Carl Bülow nur auf Grund theoretischer Erwägungen eine

¹⁾ A. 273, 226 [1893].

²⁾ Die Carbmethoxygruppe sei durch X bezeichnet.

³⁾ B. 44, 3710 [1911].

andere Auffassung des Vorganges befürwortet, die durch folgende Formeln ausgedrückt wird:



d. h. es entsteht nach Bülow »überhaupt kein Pyrazolin-Abkömmling, sondern das gemischte Azin des (Glyoxylsäure-oxalessigsäure)-esters«.

Auf die Konstitution der Diazoverbindung selbst soll hier nicht näher eingegangen werden.

Für die Pyrazolin-Formel des Reaktionsproduktes spricht vor allem:

1. die Analogie zur Einwirkung von Diazoessigester auf Ester mit Acetylenbindung, wobei Pyrazolderivate entstehen. Dessen tut Hr. Bülow keine Erwähnung.

2. der glatte Übergang der Kondensationsprodukte in Pyrazol-abkömmlinge durch Oxydationsmittel, wie Brom, Ferricyankalium¹⁾ in manchen Fällen sogar durch den Luftsauerstoff²⁾ oder beim Überhitzen unter Wasserstoffabspaltung³⁾. Hr. Bülow denkt hier an einen nachträglichen Ringschluß, den das »gemischte Azin« erleiden soll, was für die Bromeinwirkung möglich erscheint, kaum aber in den übrigen Fällen.

3. In der Beständigkeit besteht ein wesentlicher Unterschied zwischen den Pyrazolin- und den entsprechenden Pyrazol-Abkömmlingen, obwohl sich beide in der Zusammensetzung nur durch einen Mehr- oder Mindergehalt von zwei Wasserstoffatomen auf das Molekül unterscheiden. Bei der ausgesprochen aromatischen, benzolähnlichen Natur des Pyrazols ist ein derartiger Abstand von seinem Dihydroprodukt nicht auffällig, sondern im Gegenteil zu erwarten, analog der durch A. von Baeyer entdeckten sprungweisen Änderung der Eigenschaften beim Übergang von den Phthalsäuren zu deren Dihydroprodukten.

4. Das Kondensationsprodukt aus Zimtester und Diazoessigester, der 4-Phenylpyrazolin-3.5-dicarbonsäureester, läßt sich unter Aufnahme von zwei Wasserstoffatomen leicht zum entsprechenden Pyrazolidin-Derivat reduzieren, das unzersetzt bei 280° siedet und bei der Verseifung die 4-Phenyl-pyrazolidin-dicarbonsäure, Schmp. 227°, liefert. Letztere wird, im Gegensatz zur 4-Phenyl-pyrazolin-dicarbonsäure, von Permanganat in sodaalkalischer Lösung nicht sofort angegriffen und läßt sich auch durch Natrium in siedender Amylalkohollösung nicht weiter hydrieren, was bei einem nicht ringförmig aufgebauten Derivat

¹⁾ Buchner und Dessauer, B. 26, 260 [1893].

²⁾ Buchner und Perkel, B. 36, 3777 [1903].

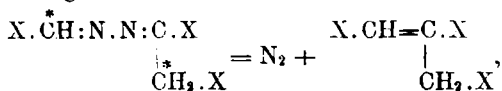
³⁾ Dieselben, a. a. O. 3778.

des Hydrazins zu erwarten wäre¹⁾. Hr. Bülow äußert sich darüber nicht.

Die Punkte, welche Carl Bülow zur Aufstellung der neuen Ansicht veranlassen, sind dagegen folgende:

1. Die Pyrazolincarbonsäureester spalten beim Erhitzen den gesamten Stickstoff ab. Diese Reaktion, die sich z. B. beim Pyrazolincarbonsäure-methylester bei 170—260° vollzieht und daher kaum mit C. Bülow²⁾ als »pyrogenetische« bezeichnet werden kann, steht nach Hrn. Bülow »ganz ohne Beispiel« da. Ich sehe die Analogie im Verhalten des Benzalazins, welches nach Curtius und Jay³⁾ beim Destillieren ebenfalls allen Stickstoff verliert, unter Bildung von Stilben. In letzterem Falle handelt es sich allerdings nur um Zerreißung einer offenen Kette, in ersterem um Zerfall eines Ringes. Aber der hydrierte Pyrazolring besitzt keine benzolähnliche Festigkeit; er ähnelt in der Beständigkeit eher den Fettkörpern.

Die Stickstoffabspaltung führt bei Pyrazolin-tricarbonsäureester und bei 4-Phenyl-pyrazolin-dicarbonsäureester merkwürdigerweise glatt zu den entsprechenden Cyclopropanderivaten. Da der Kohlenstoffdreiring während der Reaktion entsteht und im allgemeinen bekanntlich keine große Neigung zur Bildung eines solchen zu bemerken ist, kann nicht überraschen, daß in manchen Fällen, anscheinend bei sehr unsymmetrischem Bau des ganzen Moleküls, daneben ein ungesättigtes Isomeres mit doppelter Kohlenstoffbindung auftritt. Unverständlich bleibt dagegen, wie bei Zugrundelegung der Formeln Bülows ein Cyclopropanring überhaupt auftreten soll. Das »gemischte Azin des (Glyoxylsäure-oxalessigsäure)-esters« könnte, entgegen der experimentellen Erfahrung, doch nur Aconitsäureester liefern:



da die mit Sternchen bezeichneten beiden Kohlenstoffatome hier im Gegensatz zu der Pyrazolinformel nicht von vornherein mit einander verbunden sind.

Nebenbei sei auch noch darauf hingewiesen, daß nach der Formulierung Bülows Fumarester sich unsymmetrisch an die Diazoverbindung anlagern würde, als wenn demselben die Konstitution

$\overset{\text{X}}{\text{C}} = \overset{\text{X}}{\text{C}} - \text{CH}_2$, zukäme, in direktem Widerspruch zu den sonstigen Erfahrungen.

¹⁾ Buchner und Perkel, B. **36**, 3775, 3780 [1903].

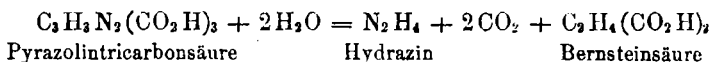
²⁾ B. **44**, 3714 [1911].

³⁾ J. pr. [2] **39**, 45 [1889]; **44**, 163 [1891].

2. Die Kondensationsprodukte von Diazoessigester und Säureestern mit Äthylenbindung erleiden durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren meist Aufspaltung des Ringes¹⁾; es entsteht dann Hydrazin, welches sich bei Anwendung von verdünnter Schwefelsäure manchmal als Sulfat in Krystallen ausscheidet. Dieses Verhalten wird nun von Hrn. Bülow, indem er das von mir gebrauchte Wörtchen »meist« nicht berücksichtigt, als Beweis für die völlige Azinnatur der Kondensationsprodukte und für die vollkommene Haltlosigkeit der Annahme eines Pyrazolinerings in diesen Körpern, der nicht so leicht zerfallen könnte, betrachtet.

Die Unbeständigkeit der Pyrazolinderivate habe ich allerdings mehrmals hervorgehoben²⁾, aber nur um auf den großen Abstand von den Pyrazolderivaten hinzudeuten. Hr. Bülow vergißt, sich in den Geist der Zeit meiner Publikation hineinzudenken, welche ganz unter dem Einfluß der Entdeckung des staunenswerten Unterschiedes zwischen Benzol- und Dihydrobenzol-Derivaten stand.

Ganz so wie Hydrazone oder Azine der Fettreihe verhalten sich übrigens die Pyrazolincarbonsäuren beim Kochen mit Mineralsäuren doch nicht; es wird zwar auch hier Hydrazin abgespalten³⁾, aber nicht »glatt«, wie Hr. Bülow schreibt⁴⁾. Diesen Ausdruck hat er selbst dazu gegeben. Im Gegenteil verlief der Versuch beim Pyrazolintricarbonsäureester quantitativ so unbefriedigend, daß die früher hypothetisch aufgestellte Zersetzungsgleichung⁵⁾:



als den Tatsachen nicht entsprechend ausdrücklich zurückgenommen werden mußte⁶⁾. Und noch weniger Ähnlichkeit mit Hydrazonen oder Azinen im Verhalten gegen kochende Salzsäure zeigt die 4-Phenyl-pyrazolin-3.5-dicarbonsäure; hier konnte überhaupt kein Hydrazin nachgewiesen werden, sondern es entstand unter Abspaltung der Carboxyle mit 74 % Ausbeute, also fast glatt, krystallisiertes 4-Phenyl-pyrazolin-Chlorhydrat⁷⁾, aus dem die Base als teilweise ohne Zersetzung flüchtiges Öl abgeschieden wurde.

Davon erwähnt Hr. Bülow kein Wort; es ist unbegreiflich, wie er diese experimentelle Widerlegung seiner Theorien übersehen konnte, obwohl auf die hauptsächlichsten Ergebnisse in der

1) A. 273, 230 [1893]. 2) Ebenda 273, 220, 229, 230.

3) Ebenda 273, 231, 234, 241. 4) B. 44, 3713 [1911].

5) B. 21, 2638 [1888]. 6) A. 273, 241 [1893].

7) Buchner und Dessauer, B. 26, 261 [1893]; Buchner und Perkel, B. 36, 3777 [1903].

von ihm stets zitierten Annalen-Arbeit sogar ziemlich ausführlich hingewiesen ist¹⁾). Auch Zeitmangel kann nicht zur Entschuldigung für die fehlende Sorgfalt dienen, denn Hr. Bülow hat die Abhandlung, wie er selbst angibt, bereits sechs Jahre lagern lassen²⁾).

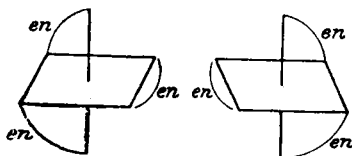
Hr. Bülow schließt seine Ausführungen wie folgt³⁾): »Von nun an werden denn wohl die Buchnerschen Formeln seiner Kondensationsprodukte aus Diazoessigester und Säuren mit doppelter Kohlenstoffbindung im Sinne der vorstehenden Abhandlung umzuwandeln sein«, d. h. also durch die Bülow'schen gemischten Azinesterformeln ersetzt werden müssen. Mit dieser Aufforderung dürfte Hr. Bülow wenig Glück haben.

15. A. Werner:

Zur Kenntnis des asymmetrischen Kobaltatoms. V.

(Eingegangen am 18. Dezember 1911.)

In den vier ersten Mitteilungen⁴⁾ sind optisch-aktive Kobalt-Verbindungen mit komplexen Radikalen: $\left[\begin{smallmatrix} A \\ B \end{smallmatrix} \text{Coen}_2 \right]$ und $\left[\begin{smallmatrix} A \\ A \end{smallmatrix} \text{Coen}_2 \right]$, beschrieben worden. Die Verbindungen mit komplexen Radikalen der ersten Art enthalten ein asymmetrisches Kobalt-Atom, diejenigen mit komplexen Radikalen der zweiten Art zeigen Molekül-Asymmetrie I. Die Oktaeder-Formel läßt aber auch für den Fall, daß drei gleiche koordinativ zweiwertige Gruppen mit dem Zentralatom verbunden sind, zwei Konfigurationen erwarten, die im Verhältnis von nicht deckbarem Bild und Spiegelbild zu einander stehen. Dies zeigen folgende Formeln, in denen als koordinativ zweiwertige Gruppen Äthylendiamin-Moleküle eingesetzt sind:



Bei Verbindungen dieser Art liegt der denkbar einfachste Fall von Molekül-Asymmetrie vor, der im besonderen dadurch

¹⁾ A. 273, 231 [1893].

²⁾ B. 44, 3710 Anm. 1 [1911].

³⁾ B. 44, 3716 [1911].

⁴⁾ B. 44, 1887, 2445, 3272, 3279 [1911].