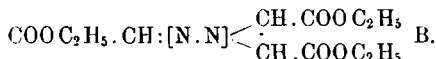




lungen des Diazoessigesters in vollem Einklange. Der stabilen Ruhelage des letzteren entspricht die reaktiv-labile Form:  $\text{COO C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH} : [\text{N} \cdot \text{N}] :$ , woraus mit Notwendigkeit folgt, daß — falls sich der Ester überhaupt mit Fumarsäure vereinigt — dann dies geschehen kann im Sinne der obigen Gleichung, d. h. durch Aufhebung ihrer doppelten Bindung und Verschiebung des einen Methinwasserstoffes zum benachbarten Kohlenstoffatom<sup>1)</sup>. Anderenfalls müßte man annehmen, daß dem Kondensationsprodukt die Formel

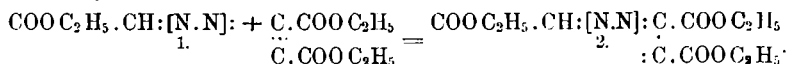


zukomme.

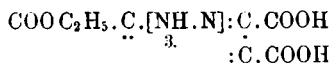
Ich halte diese, weil sie die Bildung der Trimethylderivate ohne jeglichen Zwang erklärt<sup>2)</sup>, in Konkurrenz mit jener anderen, aus später noch zu erörternden Gründen für gleichberechtigt.

Demgegenüber erklärt Buchner den Verlauf der Reaktion im Sinne der B. 44, 3712 [1911] formulierten Gleichung. Dafür spricht nach seiner Ansicht vor allem »die von mir nicht erwähnte Analogie<sup>3)</sup>« mit der Bildung von Pyrazolderivaten aus Diazoessigestern und Acetylen-dicarbon säure ester. Das ist mit voller Absicht geschehen; denn die genannte Reaktion hat in rein chemisch-systematischem Sinne mit der obigen nichts zu tun. Die Acetylen-dicarbon säure muß — in diesem Falle — ganz anders reagieren, als der Fumarester, da ihre mittleren Kohlenstoffatome keinen Wasserstoff tragen. Sie liefert deshalb mit aller Sicherheit Pyrazol-tricarbon säure, wie man durch Abbau erweisen kann.

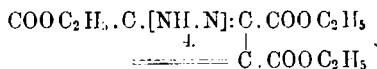
Der erste Teil der Reaktion verläuft hier mut. mut. allerdings genau wie dort: Die labil-reaktive Form des Diazoessigesters lagert sich intermediär an das Acetylderivat an:



Wenn daraus überhaupt ein fünfgliedriger Ring entstehen soll, dann kann das nur geschehen, wenn das Methinwasserstoffatom, ganz wie im vorhergehenden Falle, an das benachbarte, doppelt gebundene Kettenglied wandert, unter Aufhebung der doppelten Bindung, um die sekundäre, noch reaktivere Form



zu bilden. Sie muß endlich, mit chemischer Notwendigkeit, zur stabilen Ruhelage:



dem Pyrazol-tricarbon säure ester, führen.

<sup>1)</sup> Siehe Buchner, l. c. S. 119, letzter Absatz.

<sup>2)</sup> C. Bülow, l. c. S. 3714; E. Buchner, l. c. S. 119.

<sup>3)</sup> B. 44, 118 [1911].

Gehen wir den umgekehrten Weg von 4 über 3 nach 2 zurück und sättigen dort die reaktiven Valenzen des Kohlenstoffes durch jene beiden Wasserstoffatome, welche als Plus in dem Fumarsäureester vorhanden sind, so kommen wir zur Formel der »Pyrazolin-carbonsäuren« Buchners. Sie stellen das stabile Endprodukt der Reaktionswirkung dar, während das Acetylderivat, mit seiner dreifachen Bindung, noch die letzten Phasen durchlaufen mußte, um zur Ruhe zu gelangen.

Nach alledem ist es geradezu selbstverständlich, daß sich Pyrazol-tri-carbonsäureester durch reine Reduktion nicht in die entsprechenden, an sich doch so wohl charakterisierten »Pyrazolin-carbonsäureester« überführen lassen. Das ist auch Buchner, trotz seines experimentellen Geschickes, nicht gelungen. Deswegen ist dieser negative Befund von so besonderer Bedeutung für die Behauptung: Beide Reihen von Verbindungen haben keine, gar keine innere Verwandtschaft, auch wenn es gelang, die »Azine«, meinem Schema gemäß<sup>1)</sup>, durch Oxydation in die Pyrazole überzuführen. Mittels Brom hat Emil Fischer schon früher eine Reihe solcher Schlüsse heteroglydriger Ketten zu Heteroringen durchgeführt. Ihre Erklärung ist einfach und ungezwungen.

Ad 2 (B. 45, 118 [1912]). Wenn es sich um die Bildungsmöglichkeit von Ringen mit so enormer innerer Beständigkeit — der Ruhelage des Moleküls entsprechend — handelt, wie um die Bildung des Pyrazolringes, dann hängt das nicht an einem einzigen Oxydationsmittel — das allerdings eine bevorzugte Wirkung ausüben kann —, dann sind dazu auch andere Wege geeignet, wie E. Buchner bewiesen hat.

Ad 3 (B. 45, 118 [1912]). Mit E. Buchner stimme ich, wie jeder Chemiker, natürlich insofern völlig überein, als ohne allen Zweifel eine wesentliche Differenz besteht in der Beständigkeit zwischen Pyrazol- und seinen Dihydroderivaten, und zwar zuungunsten der letzteren. Was indessen — für unseren Fall — mit dieser Tatsache nicht in Einklang gebracht werden kann, ist Folgendes: Enthalten Körper, die ganz unzweifelhaft zur Pyrazolinreihe gehören, keine Carboxylgruppen, so destillieren sie fast unzersetzt. Wenn die Buchnerschen Präparate gleichfalls unzweifelhafte, wirkliche Pyrazolinderivate wären, dann müßte die Einfuhr der Carbäthoxyl-Gruppen einen ganz besonders lockernden Einfluß auf das so beladene Ringgefüge ausgeübt haben; denn sie charakterisieren sich ja geradezu durch die glatte Stickstoffabspaltung beim Erhitzen für sich. Das steht mit allen Erfahrungen im Widerspruch und zwingt uns also gleichfalls zu dem Schlusse: E. Buchners »Pyrazolin-carbonsäuren« können die ihnen zugeschriebene Konstitution nicht besitzen.

Ad 4 (B. 45, 118—119 [1912]). Zimtsäureester und Diazoessigester sollen den »Phenyl-pyrazolin-dicarbonsäureester« geben. Dieser läßt sich, nach E. Buchner, durch weitere Reduktion, d. h. durch Anlagerung von noch zwei Wasserstoffatomen, in einen Phenyl-tetrahydropyrazol-»Pyrazolidin«-dicarbonsäureester umwandeln. Es siedet unzersetzt (!) bei 280° und liefert

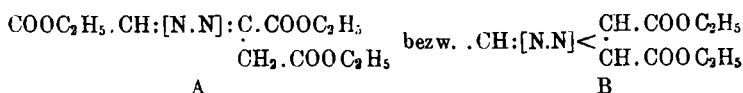
<sup>1)</sup> B. 44, 3716 [1911].

bei der Verseifung (!) die entsprechende »Phenyl-pyrazolidin-dicarbonensäure« vom Schmp. 227°, welche in alkalischer Lösung von Permanganat (!) nur ganz allmählich angegriffen wird.

Nun ist allbekannt, daß wahre Pyrazolidine, dem tetrahydrierten Ringe entsprechend, so besonders unbeständige Körper sind, daß sie sogar durch den Luftsauerstoff zu den Pyrazolinen zurückoxydiert werden. Also hier wie oben die volle Unstimmigkeit mit Bekanntem. Während bei den an sich relativ beständigen Pyrazolinderivaten der Eintritt von Carbäthoxylgruppen den »Ring« der Buchnerschen Körper lockert, soll er ihn bei den tatsächlich weit unbeständigeren Pyrazolidinen festigen; denn der obige Ester siedet ja »unzersetzt« bei 280°, während seine Muttersubstanz unter gleichen Experimentalbedingungen ihren Stickstoff abgibt. Das sind Widersprüche, die mit der Buchnerschen Formulierung in keinen Einklang zu bringen sind.

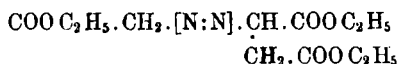
Eine noch weitere Hydrierung der Verbindung findet nach Buchners Erfahrungen nicht statt, »was bei einem nicht ringförmig aufgebauten Derivat des Hydrazins zu erwarten wäre.«

Betrachten wir von modernem, theoretischem Standpunkte aus meine neue Formel des Einwirkungsproduktes von Diazoessigester auf Fumarester:



so findet sich darin ein konjugiertes System benachbarter Doppelbindungen, welches, nach den leitenden Grundsätzen Thieles<sup>1)</sup>, bei der alkalischen Reduktion nicht, wie man erwarten sollte, vier Wasserstoffatome aufnimmt, sondern stets nur zwei, indem sich eine neue Doppelbindung zwischen den mittleren Atomen bildet.

D. h. auf unseren Fall übertragen: die gegen Reduktionsmittel labile Form der konjugierten Bindung  $\text{R} \cdot \text{CH} : [\text{N} \cdot \text{N}] : \text{R}_1 \cdot \text{H}_2$  geht unter den obwaltenden Umständen in das stabile, nicht weiter reduzierbare



über. Was Buchner als Gegenbeweis zu erbringen gedachte, wird zum vollen Beweise für meine Theorie.

Und ganz so geht es mit seiner zweiten, weit schärfer formulierten Behauptung<sup>2)</sup>.

Es besteht die Tatsache, daß das in seinen Reaktionen beständigere Kondensationsprodukt aus Diazoessigester und Zimtsäureester gewonnene Präparat, der »Phenyl-pyrazolin-dicarbonensäureester« beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure »unter Abspaltung der Carbäthoxyle mit 74% Ausbeute, also fast glatt krystallisiertes Phenyl-pyrazolin-chlor-

<sup>1)</sup> A. 306, 95.

<sup>2)</sup> B. 45, 120 [1912].



Ich behaupte: Die Abspaltung des gesamten Stickstoffs aus heterocyclischen, fünfgliedrigen, dihydrierten Ringen mit zwei benachbarten N-Atomen — denn um solche Körper handelt es sich doch in allererster Linie bei der Erörterung über die Konstitution der sogenannten Pyrazolin-carbonsäuren — »steht ohne Beispiel da«. Und weiter: Weil wir aber seit langem wissen, daß die Aldazine, wie Benzal-azin und andere ähnliche Verbindungen, beim Erhitzen für sich Stickstoff — zum Teil in quantitativer Menge — abspalten, so sind, in logischer Folge dieser beiden Sätze, Buchners Körper als zur letzten Klasse gehörende Verbindungen anzusehen, unter der unerläßlichen Bedingung, daß Bildungsweise, Eigenschaften und Reaktionen der in Frage stehenden Substanzen mit dieser Neuformulierung ohne jeden Zwang zu vereinigen sind, und die alte Formel in Widerspruch zu den herrschenden Erfahrungssätzen steht.

Buchner »sieht die Analogie gleichfalls im Verhalten des Benzal-azins« und folgert zur Begründung seiner Anschauung:

»Im letzteren Falle handelt es sich allerdings nur um die Zerreißung »einer offenen Kette, im anderen um den Zerfall eines Ringes«, der als dihydriertes Produkt keine benzolähnliche Festigkeit besitzt, sondern in der Beständigkeit eher den Fettkörpern ähnelt.

Diese Anschauung hält der Betrachtung nicht stand, denn I. formuliert E. Buchner aus experimentellen Ergebnissen die Muttersub-

.CH—C.  
 $\begin{array}{c} \text{CH} - \text{C} \\ | \\ \text{NH} \end{array}$ . In ihr sind die Stickstoffatome nicht wie

in den Azinen gebunden und werden deshalb auch kaum dieselbe charakteristische Eigenschaft wie die letzteren besitzen. Besonderen Wert lege ich diesem Beweise für sich allein nicht bei.

Und 2. sind ja — worauf bereits eingehend hingewiesen werden mußte — die dihydrierten, nicht carboxylierten Pyrazole relativ beständige Körper, wenschon. auch sie »keine benzolähnliche Festigkeit« besitzen können. Beides zusammengenommen aber ist in seiner logischen Konsequenz eine wertvolle Stütze für die Formulierung der Diazoessigester-Kondensation im Bülow'schen Sinne.

## 70. M. Nierenstein:

### Über die Bildung von Gallamid aus Acetyl-tannin.

(Eingegangen am 9. Februar 1912.)

In einer früheren Mitteilung<sup>1)</sup> habe ich über die Bildung von Gallamid aus Acetyl-tannin beim Erwärmen mit alkoholischem Ammoniak berichtet. Das seinerzeit am 2. April 1906 analysierte Präparat gab C 48.76,

<sup>1)</sup> B. 43, 1688 [1910].