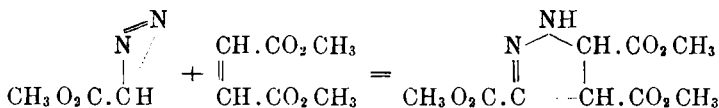


104. August Darapsky:
Über die Pyrazolin-carbonsäuren Ed. Buchners.

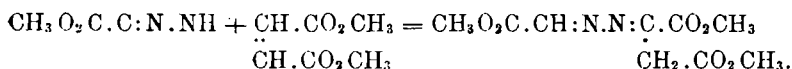
[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 5. März 1912.)

Nach den ausführlichen Untersuchungen von Ed. Buchner¹⁾ vereinigt sich Diazoessigester mit Carbonsäureestern der Äthylenreihe zu Estern von Pyrazolin-carbonsäuren. Den so aus Diazoessigester und Fumarsäureester entstehenden Pyrazolin-3.4.5-tricarbonsäureester²⁾,



betrachtet C. Bülow³⁾ neuerdings, nur auf Grund theoretischer Erwägungen, als das *gemischte* Azin des [Glyoxylsäure-oxalessigsäure]-esters, dessen Bildung er folgendermaßen formuliert:



Trotz der eingehenden Widerlegung seiner Ansichten durch Buchner⁴⁾ hält Bülow⁵⁾, wiederum ohne jegliche experimentelle Begründung, daran fest, daß »Buchners Anschauungen und Gleichungen über die Bildung der sogenannten Pyrazolincarbonensäuren durch seine neue Theorie des wirklichen Reaktionsverlaufs von Grund aus abgeändert und in vollen Einklang gebracht worden sind mit den charakteristischen Eigenschaften des Endkörpers«.

Es läge für mich kein Anlaß vor, in die Diskussion einzugreifen, wenn ich nicht vor einiger Zeit im Anschluß an die gemeinsamen Untersuchungen von Curtius, Darapsky und Müller⁶⁾ über die Umwandlungsprodukte des Diazoessigesters unter dem Einfluß von Alkalien einer Reaktion begegnet wäre, aus welcher die Unhaltbarkeit der Spekulationen Bülows ohne weiteres hervorgeht.

Ich konnte zeigen, daß der sogenannte *unsymm.* Azinbernsteinsäureester, der nach älteren Beobachtungen von Curtius und Koch⁷⁾ aus Diazobernsteinsäureester beim Erhitzen entsteht,

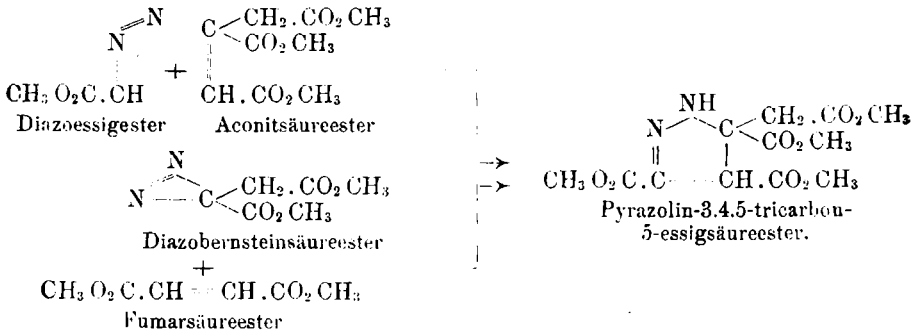
¹⁾ Vergl. besonders A. **273**, 214 [1893]. ²⁾ Ebenda 226.

³⁾ B. **44**, 3710 [1911]. ⁴⁾ B. **45**, 117 [1912]. ⁵⁾ B. **45**, 528 [1912].

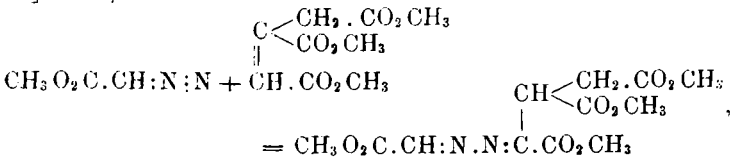
⁶⁾ B. **41**, 3161 [1908].

⁷⁾ B. **18**, 1299 [1885]: Curtius und Jay, J. pr. [2] **39**, 53 [1889].

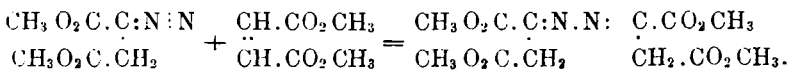
völlig identisch ist mit dem von Buchner und Witter¹⁾ durch Vereinigung von Diazoessigester und Aconitsäureester dargestellten Pyrazolin-3.4.5-tricarbon-5-essigester. Der Diazobernsteinsäureester geht dabei zum Teil unter Austritt von Stickstoff in Fumarsäureester über, welcher letzterer sich sodann mit unverändertem Diazoester zum Pyrazolin-Ring zusammenschließt; in der Tat wurde die gleiche Verbindung von mir auch aus fertigem Fumarsäureester und Diazobernsteinsäureester gewonnen²⁾:



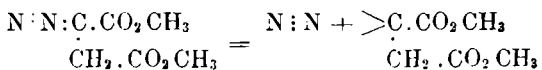
Nach der neuen Theorie Bülow's sollte aus Diazoessigester und Aconitsäureester das *gemischte* Azin des [Glyoxylsäure-oxalbernsteinsäure]-esters,



aus Diazobernsteinsäureester und Fumarsäureester dagegen eine davon gänzlich verschiedene Verbindung, nämlich das *symm.* Azin des Oxalessigsäureesters, hervorgehen, dessen Entstehung aus Diazobernsteinsäureester beim Erhitzen bereits Curtius und Koch³⁾ vorläufig annahmen, und das diese *unsymm.* Azinbernsteinsäureester« nannten:



Nach Bülow müßte aus Diazobernsteinsäureester allein obiges *symm.* Azin um so leichter entstehen, als ja hier das zu seiner Bildung erforderliche Methylenderivat in statu nascendi angenommen werden kann:



¹⁾ B. 27, 873 [1894]. ²⁾ B. 43, 1095 [1910]. ³⁾ B. 18, 1304 [1885].

Ein Unterschied im Reaktionsverlauf existiert aber nur insofern, als aus Diazoessigester meist ein Ester vom Schmp. 104°¹⁾, aus Diazobernsteinsäureester dagegen vorwiegend eine stereoisomere Verbindung vom Schmp. 154°²⁾ erhalten wird. Seiner Theorie zuliebe wird nun vielleicht Bülow die von Buchner und Witter³⁾ theoretisch und experimentell begründete Stereoisomerie der beiden Ester bezweifeln und nur das niedriger schmelzende Isomere als Azin, das höher schmelzende dagegen, das aus ersterem mit Eisessig-Bromwasserstoff in der Kälte entsteht, in Übereinstimmung mit Buchner und Witter als Pyrazolinderivat formulieren. Sucht doch neuestens Bülow⁴⁾ die Bildung von Phenylpyrazolin-chlorhydrat aus dem Kondensationsprodukt von Diazoessigester mit Zimtsäureester beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure im Sinne der bekannten Umlagerung der aliphatischen Aldazine und Ketazine in Pyrazoline nach Curtius und Foersterling⁵⁾ zu erklären, ohne freilich auf diese naheliegende Analogie hinzuweisen.

Nun haben allerdings Franke⁶⁾, sowie besonders Frey und Hofmann⁷⁾ gezeigt, daß aliphatische Aldazine und Ketazine außer durch die dazu von Curtius und Foersterling ursprünglich angewandte Maleinsäure auch durch Mineralsäuren in Gegenwart wenig dissoziierender Lösungsmittel sich zu Pyrazolinen umlagern, aber zugleich die alten Beobachtungen von Curtius und seinen Schülern⁸⁾ bestätigt, wonach wäßrige, verdünnte Mineralsäuren in anderem Sinne reagieren, indem diese schon in der Kälte Hydrazinsalz abspalten. Letzteres ist nun aber, wie ich mich durch erneute Prüfung meiner alten Präparate überzeugen konnte, weder mit obigem Ester vom Schmp. 104°, noch mit seinem Isomeren vom Schmp. 154° der Fall; ja selbst bei kurzem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure liefern beide Verbindungen keine Spur Hydrazinsalz, und genau ebenso verhielt sich auch ein von meinen Untersuchungen über den sogenannten *symm.* Azinbernsteinsäureester⁹⁾ herstammendes Präparat von dem Buchnerschen Pyrazolin-3.4.5-tricarbonsäureester.

Die von Bülow für die Kondensationsprodukte von fetten Diazoverbindungen mit Äthylenkörpern vorgeschlagenen offenen Azinformeln stehen somit zweifellos im Widerspruch mit den Tatsachen, denen einzig die alte Buchnersche Auffassung Rechnung trägt.

¹⁾ B. 27, 873 [1894]. ²⁾ B. 43, 1109, 1110 [1910]. ³⁾ B. 27, 869 [1894].

⁴⁾ B. 45, 532 [1912]. ⁵⁾ B. 27, 770 [1894]. ⁶⁾ M. 20, 855 [1899].

⁷⁾ M. 22, 762 [1901].

⁸⁾ J. pr. [2] 44, 163 [1891]; 58, 326 [1898]. ⁹⁾ B. 43, 1112 [1910].