

färben sich die Krystalle des Chlorids rotbraun und geben beim Erwärmen eine tief braunrote Lösung. Bisweilen scheidet sich auch aus der konzentrierten, wäßrigen Lösung das Salz in dunkelroten anstatt (wie meistens) in dunkelschwarzbraunen Krystallen aus, wenn man mit etwas konzentrierter Salzsäure versetzt. Natriumacetat fällt die Base in hellgelben Kryställchen, welche sich in verdünnten Laugen mit citronengelber Farbe leicht lösen und durch Säuren wieder in die braunen Salze verwandelt werden. Hierdurch unterscheidet sich das Benzein des *p*-Xylohydrochinons tiefgreifend von den übrigen Benzeinen der Hydrochinone, welche, soweit bekannt, mit Alkalien niemals gelbe, sondern violette, bald farblos werdende Lösungen geben. Es muß demnach das *p*-Xylohydrochinon-benzein in alkalischer Lösung eine von der übrigen abweichende Konstitution besitzen. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist gelblichbraunrot und wird durch Wasser nicht wesentlich verändert.

Das Chloroplatinat, wie gewöhnlich aus dem Chlorid dargestellt, bildet ein gelbbraunes, in Wasser fast unlösliches, krystallinisches Pulver. Es wurde zur Analyse bei 100° getrocknet.

$(C_{73}H_{21}O_3Cl)_2PtCl_4$. Ber. C 50.27, H 3.82.

Gef. » 50.54, » 4.36.

Mülhausen i. Els., August 1910. Städt. Chemie-Schule.

443. Carl Bülow: Zur Kenntnis der Buchnerschen »Pyrazolin-carbonsäuren«, unter besonderer Berücksichtigung der Darapskyschen Publikation¹⁾ über diese Körper.

[Mittteilung aus dem Chem. Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 4. November 1912.)

Im 6. Heft dieser »Berichte« hat Darapsky in die Erörterung über die Konstitution der sogenannten »Pyrazolin-carbonsäuren« eingegriffen und ist zu dem Schlusse gekommen, »daß die von Bülow²⁾ vorgeschlagenen offenen Azinformeln zweifellos im Widerspruch zu den Tatsachen stehen, denen einzig die alte Curtius-Buchnersche Auffassung Rechnung trägt«. Überdies seien ja bereits durch Letzteren selbst meine Ansichten eingehend widerlegt worden.

Mit diesen Behauptungen befindet sich Hr. Darapsky im Widerspruch zur Sachlage; denn Punkt für Punkt wurde die Buchnersche

¹⁾ Darapsky, B. 45, 797 [1912]. ²⁾ Bülow, B. 44, 3710 [1911].

Antwort¹⁾ von mir besprochen²⁾ und dadurch noch schärfer als vorher erwiesen, daß diejenigen Kondensationsprodukte aus Diazoessigester und Säureestern mit doppelter Bindung, welche unter bestimmten Bedingungen ihren gesamten Stickstoff abspalten, keine Abkömmlinge des heterocyclischen Pyrazolins sein können, sondern in die Klasse der »gemischten Azine« eingeordnet werden müssen. Will man die alte Anschauung stützen, so ist der bis jetzt immer noch ausstehende Beweis zu erbringen, daß

1. die so schön krystallisierenden, also leicht zu reinigenden »Pyrazolin-carbonsäureester« auch durch Reduktion der entsprechenden Pyrazol-carbonsäureester zu erhalten sind, und daß

2. die so gewonnenen heterocyclischen Hydrierungsprodukte beim Erhitzen für sich ihren gesamten Stickstoff abspalten.

Alphyl- und arylsubstituierte, wahre Pyrazolin-Abkömmlinge destillieren unzersetzt³⁾.

Auf diese und andere wesentlichen, meine Behauptungen sicher begründenden Beweise ist Hr. Darapsky in seiner Polemik nicht eingegangen, und was die von ihm experimentell herbeigezogenen Daten an betrifft, welche eine vernichtende Kritik meiner Theorie sein sollen, so sind sie, wie ich vorausschickend sagen muß, nichts anderes, als der Hinweis auf eine weitere Bildungsart eines einzigen, bestimmten Kondensationsproduktes aus sich zersetzendem »Diazobernsteinsäureester«.

Trotz dieser klaren Sachlage bin ich durch kollegiale Bemerkungen genötigt, auf Darapskys Publikation einzugehen, die ich glaubte unbeantwortet dem abschließenden Urteil der Fachgenossen überlassen zu können.

Hr. Darapsky behauptet nämlich, daß ich »nur auf Grund theoretischer Erwägungen« und »ohne jegliche experimentelle Begründung« die Buchnerschen Körper als gemischte Azine auffasse.

Diese den Tatsachen direkt widersprechenden Aussagen sind mit aller Schärfe zurückzuweisen; denn meine ganze Theorie baut sich ausschließlich auf den Ergebnissen der mit besonderer Sorgfalt durchgeführten Experimentaluntersuchungen Buchners und seiner Schüler (1888—1895) auf. Nicht häufig ist ein so großes Gebiet so eingehend

¹⁾ Buchner, B. 45, 117 [1912]. ²⁾ Bülow, B. 45, 528 [1912].

³⁾ E. Fischer und Knövenagel, A. 239, 197 [1887]; Balbiani, B. 22, Ref. 238 [1889]; G. 18, 354 [1888]; Wirsing, Inaug.-Dissert., Kiel 1893; Franke, M. 20, 862; Curtius und Forsterling, B. 27, 770 [1894]; Frey und Hofmann, M. 22, 762 [1901]; usw.

und mit solcher Sorgfalt bearbeitet worden, wie dasjenige der Kondensationsprodukte aus Diazoessigester mit Säureestern der Athylenreihe! Daraus folgt, daß es völlig überflüssig ist, neue Versuche nach dieser Richtung hin anzustellen; denn an der Tatsache der Verkupplung beider Komponenten, der empirischen Zusammensetzung ihrer Endprodukte und vor allen Dingen: an deren Eigenschaften und Umwandlungen ist nicht zu rütteln. Die allerexakteste Durchforschung eines Gebietes schließt aber einen Irrtum in der Deutung der gewonnenen Resultate nicht aus. Die Anschauungen ändern sich im Laufe der Zeiten, und so mußte es kommen, daß gerade und ausschließlich auf Grund der experimentell unabänderlich festgelegten Endergebnisse jener interessanten und eingehenden Buchnerschen Untersuchungen — zusammen mit der fortgeschrittenen Erkenntnis der labilen, reaktiven Form des Diazoessigesters — auch die Anschauungen über die molekulare Zusammensetzung der sogenannten »Pyrazolin-carbonsäuren« andere geworden sind.

An keiner Stelle meiner Erörterungen über sie habe ich behauptet, daß echten Pyrazolinderivaten die »Azinformel« zuerteilt werden müsse. Sie sind und bleiben, was sie waren! Nur dort, wo die Pseudokörper beim Erhitzen Stickstoff abspalten, ist die alte Formel durch die neue zu ersetzen. Und diese Behauptung habe ich, soweit es in diesen »Berichten« angängig ist, unter vollster Berücksichtigung der gesamten diesbezüglichen Experimentalergebnisse eingehend begründet.

Darapskys oben erwähnte Bemerkung beruht also auf einem sehr bedauerlichen Irrtum. Oder steht er gar auf dem bedenklichen Standpunkt, daß ein Forscher nur dann das Recht hat, von sich aus ein Gebiet zu beurteilen, wenn er selber einmal ein kleines Fleckchen desselben beackerte?

Einen Anlaß zum berechtigten Eingriff in die Diskussion findet Hr. Darapsky darin, daß von ihm eine Experimentaluntersuchung veröffentlicht worden ist¹⁾, »aus welcher die Unhaltbarkeit der Spekulationen Bülows ohne weiteres hervorgeht«; denn Darapsky konnte den an sich gewiß sehr interessanten Beweis erbringen, daß der aus »Diazobernsteinsäureester« beim Erhitzen entstehende sogenannte »unsymmetrische Azinbernsteinsäureester« von Curtius und Koch²⁾ »völlig identisch ist mit dem von Buchner und Witter³⁾

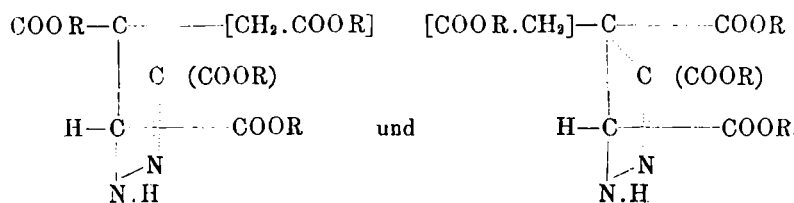
¹⁾ Darapsky, B. 43, 1095 [1910].

²⁾ Curtius und Koch, B. 18, 1299 [1885]; Curtius und Jay, J. pr. [2] 39, 53 [1889].

³⁾ Buchner und Witter, B. 27, 873 [1894].

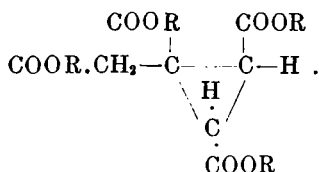
durch Verknüpfung von Diazoessigester und Aconitsäureester hergestellten Pyrazolin-3.4.5-tricarbonsäure-4-essigester*. Die erstgenannte Bildungsweise sei so zu erklären, daß der angewandte Diazobernsteinsäureester bei höherer Temperatur »zum Teil« — unter Austritt von Stickstoff — übergeht in Fumarester. Letzterer schließt sich dann mit noch unverändertem Diazoester zum heterocyclischen Ring zusammen. Nach meiner Theorie aber müßte aus Diazoessigester und Aconitsäureester das gemischte Azin des [Glyoxyl-bernsteinsäure]-esters entstehen, aus Diazobernsteinsäureester und Fumarester sollte sich das von ihm völlig verschiedene *sym.* Azin des Oxalessigesters bilden.

Ich wende mich zunächst zur übersichtlicheren und glatten Synthese aus Diazoessig- und Aconitsäureester. Aus beiden Komponenten erhält man nach Buchner und Witter (l. c.) zwei Verbindungen: die Pyrazolin-3.4.5-tricarbonsäure-4-essigsäureester vom Schmp. 104° und 154°. Die erstere, labile läßt sich in die zweite, stabile umlagern. Diese Tatsache soll völlig beweisen, daß beide Körper stereoisomer sind. Der erste entsteht in überwiegender Menge aus Diazoessigester und Aconitester, der zweite ebenso aus sich zersetzendem Diazobernsteinsäureester. Sie erhalten die Raumformeln:



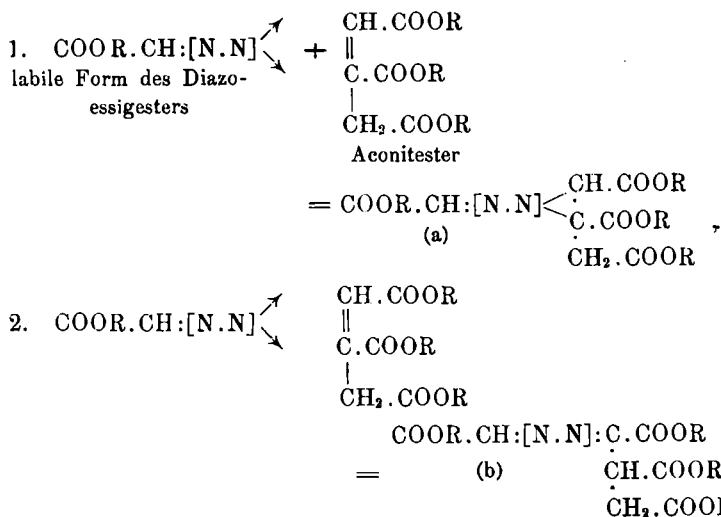
B. 27, 869 [1894].

Beide geben, über ihren Schmelzpunkt erhitzt, den gesamten Stickstoff ab und gehen in denselben (!) Trimethylen-*cis*-3-*trans*-1.2-tricarbonsäure-*cis*-1-essigsäuremethylester über:



Da ich nun erwiesen habe, daß die stickstoffabspaltenden Kondensationsprodukte aus Diazoessigester und ungesättigten Säureestern der Äthylenreihe Azine, nicht Pyrazolinderivate sind, so muß

der Zusammenschluß der Komponenten neben einander im Sinne der beiden folgenden Gleichungen vor sich gehen:

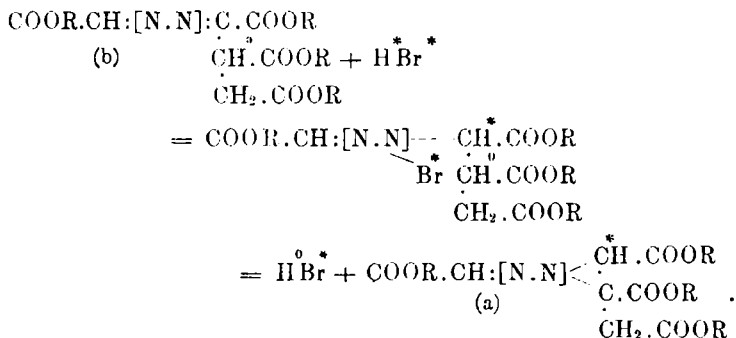


Hr. Darapsky ging also unter die falschen Propheten, als er schrieb: »Seiner Theorie zuliebe wird nun vielleicht Bülow die von Buchner und Witter theoretisch und experimentell begründete Stereoisomerie der beiden Ester bezweifeln und nur das niedriger schmelzende als Azin, das höher schmelzende dagegen, das aus ersterem mit Eisessig-Bromwasserstoff in der Kälte entsteht, in Übereinstimmung mit Buchner und Witter als Pyrazolinderivat formulieren.«

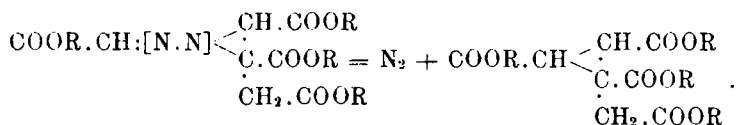
Das wäre zu allem anderen ein logischer Widerspruch; denn die Grundlage meiner ganzen Theorie ist die Behauptung, daß wohl Azine, nicht aber Pyrazolin-carbonsäureester ihren gesamten Stickstoff abspalten, und das tut doch der bei 154° schmelzende Ester. Mit alledem fällt aber auch die Annahme, welche gerade für den vorliegenden Fall etwas besonders Befremdendes hatte: daß die bei ihren Synthesen neben einander entstehenden Verbindungen stereoisomere Pyrazolin-carbonsäureester seien, fort. Sie sind nichts anderes als bindungsisomere gemischte Azine.

Es handelt sich nun weiter noch um den Entscheid der Frage: Welche Formel kommt dem niedriger, welche dem höher schmelzenden Körper zu? — Ersterer läßt sich in der Kälte durch HBr in den zweiten überführen; beide für sich erhitzt, geben dasselbe Trimethylen-derivat. Unter Berücksichtigung dieser Eigenschaften erscheint von vornherein Azin (b) als das labilere. Es nimmt unter den obwa-

tenden Experimentalbedingungen HBr auf und spaltet ihn später wieder ab gemäß der Gleichung:



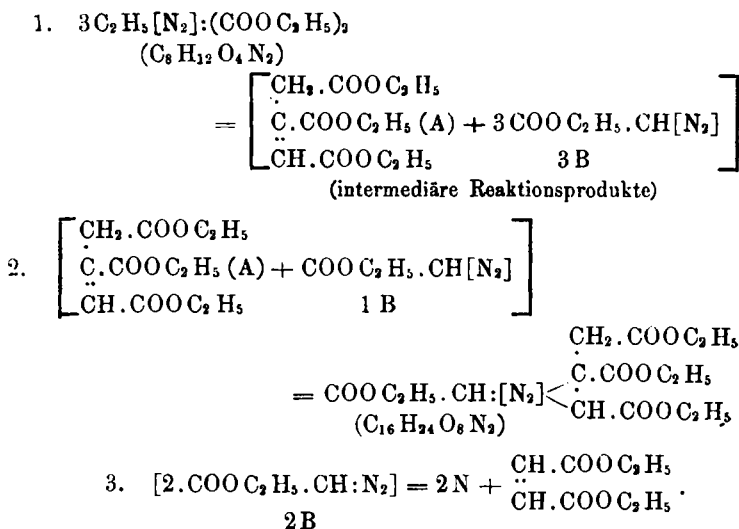
Daß sich aus diesem Azin Stickstoff beim Erhitzen auslöst, bereitet keine theoretischen Schwierigkeiten. Die Reaktion vollzieht sich, wie bei Azinen überhaupt, nach dem Schema:



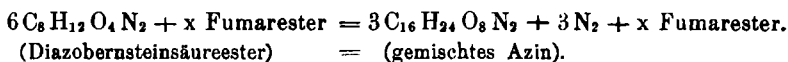
Ich komme nun zur Darstellung des gemischten [Glyoxalsäure-aconitsäure]-ester-azins (Bülow) = (unsymmetrischer Azinbernsteinsäureester von Curtius und Koch bzw. Pyrazolin-3.4.5-tricarbonsäure-5-essigsäureesters von Buchner und Witter und Darapsky) aus »Diazobernsteinsäureester«.

Letztgenannter Körper ist in reinem Zustande überhaupt noch nicht dargestellt. Aus seinem Rohprodukt konnte aber das krystallisierende Esteramid gewonnen werden. Der »Diazobernsteinsäureester« unterscheidet sich von dem eingehend studierten Diazoessigester durch seine große Zersetzlichkeit. Deswegen sind die Reaktionen des einen nicht ohne weiteres auf die des anderen zu übertragen. Schon beim einfachen Stehenlassen bildet sich ja — unter Stickstoffentwicklung und Entstehung geringerer Mengen Fumarsäureester — das Buchner-Wittersche Kondensationsprodukt neben noch anderen nicht näher untersuchten Verbindungen. Dieser »Diazoester« erleidet also für sich allein tiefgehende Umsetzung und Spaltung. Die Ausbeute an Hauptprodukt kann verbessert werden, wenn man von vornherein beträchtliche Mengen von Fumarester hinzufügt. Er wirkt indessen nicht im Sinne der Darapskyschen Gleichung, sondern rein katalytisch. Die

Umsetzung vollzieht sich mit Rücksicht auf die Bildung des Azines nach der Formulierung:



Wird aber der »Schmelze« von vornherein Fumarester in größerer Menge zugesetzt, so wird seine Bildung naturgemäß zurückgedrängt, und der Prozeß verläuft nach dem Schema:



Auf die weiteren sachlichen und persönlichen Bemerkungen Darapskys einzugehen, halte ich für überflüssig.

444. D. Vorländer und G. A. Meyer: Überführung des Dibenzal-acetons in α, α -Diphenyl-pyron.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Halle a. S.]

(Eingegangen am 19. November 1912.)

Bei der Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Dibenzal-aceton-tetrabromid entsteht ein sehr zähes, im Vakuum nicht unzersetzt destillierbares Öl, welches wahrscheinlich den Diäthyl-ester eines Ketodienols,

