

146. L. Knorr: Bemerkungen zu den Abhandlungen von E. Buchner¹⁾: »Ueber am Kohlenstoff phenylierte Pyrazole« und von R. v. Rothenburg²⁾: »Isomeriefälle in der Pyrazolreihe«.

[Mittheilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Jena.]

(Eingeg. am 25. März.)

Die Constitution der Phenylpyrazole.

Durch Condensation des Diazoessigesters mit Zimmtester oder α -Bromzimmtester oder Phenylpropiolester erhielt Buchner gemeinschaftlich mit Dessauer³⁾ und Fritsch⁴⁾ Dicarbonsäureester zweier Phenylpyrazole.

Obwohl diese Synthesen, wie Buchner selbst zugesteht, keinerlei Aufschluss über die Stellung der Substituenten geben, glaubte er auf Grund des Verhaltens der Phenylpyrazoldicarbonsäuren bei der Resorcinschmelze die Base vom Schmp. 228° als (5)-Phenylpyrazol, die niedrig schmelzende Base vom Schmp. 78° als (4)-Phenylpyrazol bezeichnen zu müssen.

Das Phenylpyrazol vom Schmp. 78° ist später in meinem Laboratorium nach meiner bekannten älteren Methode zur Synthese von Pyrazolderivaten aus verschiedenen Ausgangsmaterialien dargestellt worden.

Hr. Sjollema⁵⁾ erhielt es aus Benzoylacetessigester und Benzoylacetone, Hr. Wenglein⁶⁾ aus Benzoylbrenztraubensäure sowie aus Benzoylaldehyd.

Diese Synthesen lassen keinen Zweifel, dass das niedrig schmelzende Phenylpyrazol (3)- resp. (5)-Phenylpyrazol ist. Buchner erkennt dies an mit den Worten:

»meine frühere Annahme, der Körper sei (4)-Phenylpyrazol, ist als irrig erwiesen«.

Diesem Zugeständnisse schickt Buchner eine Erörterung über das Verhalten verschiedener Dicarbonsäuren der Pyrazol- und Pyridinreihe bei der Resorcinschmelze voraus.

Da diese Ausführungen Buchner's lediglich den Zweck haben, seine frühere irrige Schlussfolgerung bezüglich der Constitution der Phenylpyrazoldicarbonsäure vom Schmp. 235° zu entschuldigen und deutlich zeigen, wie gewagt es ist, aus dem Ergebnisse der Resorcinschmelze Schlüsse auf die Stellung der Carboxylgruppen zu ziehen, so hätte ich keine Veranlassung auf diesen Abschnitt von Buchner's Ausführungen einzugehen, wenn er nicht v. Rothenburg zu der folgenden kritischen Bemerkung⁷⁾ Veranlassung gegeben hätte:

1) Diese Berichte 27, 3247.

2) Journ. f. prakt. Chem. 51, 157.

3) Diese Berichte 26, 258.

4) Diese Berichte 26, 256.

5) Ann. d. Chem. 279, 248.

6) Ann. d. Chem. 279, 253.

7) Journ. f. prakt. Chem. 51, 159.

»Mit Recht hat Buchner darauf hingewiesen, dass eine bei zu hoher Temperatur ausgeführte Resorcinschmelze kein Beweis für Vorliegen einer *o*-Dicarbonsäure ist; denn schon Resorcin allein giebt, längere Zeit erhitzt, bei Verwendung genügend hoher Temperatur oder gar bei Gegenwart eines Condensationsmittels stark fluorescirende Schmelzen; dies hat Knorr vollständig übersehen.«

Wie Hr. v. Rothenburg diese belehrenden Worte an meine Adresse richten kann, ist mir absolut unverständlich.

Er scheint »vollständig übersehen« zu haben, dass die Phenylpyrazoldicarbonsäure (Schmp. 235°), bei deren Resorcinschmelze Sjollema ein positives Resultat erhielt, thatsächlich eine Orthodicarbonsäure ist, dass ferner nicht ich, sondern Buchner durch Schlussfolgerungen, welche sich auf das Ergebniss von Resorcinschmelzen stützten, zu einer irrthümlichen Constitutionsauffassung gekommen war.

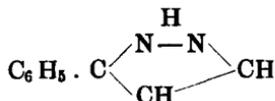
Sjollema und ich bedürften für unseren Constitutionsbeweis des Ergebnisses der Resorcinschmelze nicht und haben es auch thatsächlich nicht als Stütze für unsere Constitutionsauffassung verwerthet. Hr. Sjollema schreibt¹⁾:

»Diese (Buchner's) Annahme ist unhaltbar. Der Phenylrest im Phenylpyrazol vom Schmp. 78° kann nach meiner Darstellungsmethode nur in der Stellung 3 oder 5 stehen.«

Wie steht es nun weiter mit dem Phenylpyrazol vom Schmp. 228°, das Buchner seiner Zeit auf Grund des positiven Resultates einer Resorcinschmelze als (5)-Phenylpyrazol angesprochen hat.

Hr. Sjollema schrieb diesbezüglich²⁾:

»Bei der Identität des 3- und 5-Methylpyrazols ist es überaus wahrscheinlich, dass es auch keine isomeren 3- und 5-Phenylpyrazole giebt, so dass dem Phenylpyrazol (Schmp. 78°) die Oscillationsformel



zukommen wird.

Die von Buchner und Dessauer³⁾ als 5-Phenylpyrazol angesprochene Verbindung vom Schmp. 228° wird dementsprechend jetzt als 4-Phenylpyrazol zu registriren sein.«

Dieser Auffassung widersprechen Buchner und v. Rothenburg auf das Bestimmteste.

¹⁾ Ann. d. Chem. 279, 253.

²⁾ Ann. d. Chem. 279, 254.

³⁾ Diese Berichte 26, 258.

Buchner schreibt S. 3249 seiner Abhandlung:

»Dem steht jedoch das positive Ergebniss der Resorcinschmelze bei 150°, angestellt mit der zugehörigen Dicarbonsäure (diese Berichte 26, 260) und ferner die Synthese mittels Hydrazinhydrat (v. Rothenburg diese Berichte 27, 789) gebieterisch entgegen; auch diese Base kann nur 3- oder 5-Phenylpyrazol sein.«

Dazu äussert sich v. Rothenburg S. 159 seiner Abhandlung:

»Buchner's Resorcinschmelze bei angemessen niedriger Temperatur und meine Hydrazinhydratsynthese verlangen gebieterisch, das Phenylpyrazol 228° als (3)- oder (5)-Phenylpyrazol aufzufassen. Wenn Hr. Knorr Buchner's und meine Angaben nicht als aus der Luft gegriffen betrachten will, so muss er zugeben, dass Phenylpyrazol 228° nicht (4)-Phenylpyrazol sein kann.«

Was zunächst das erste Argument, das positive Ergebniss der Resorcinschmelze, betrifft, so erkläre ich ausdrücklich, dass es mir nie in den Sinn kommen konnte, die Angabe eines so zuverlässigen Beobachters wie E. Buchner als »aus der Luft gegriffen« zu betrachten. Ich habe aber auch die diesbezügliche Angabe keineswegs übersehen, wie Buchner glaubt.

Doch bin ich entgegen Buchner der Ansicht, dass auf diese Probe, auch wenn sie vorsichtig und bei niedriger Temperatur angestellt wird, kein zuverlässiger Constitutionsbeweis gegründet werden kann. Die Ausführungen Buchner's und v. Rothenburg's sind nur geeignet, mich in dieser Meinung zu befestigen.

Die Beobachtung Buchner's lässt sich aber um so weniger für einen Constitutionsbeweis verwerthen, als bei aufmerksamer Lectüre seiner Abhandlungen¹⁾ ersichtlich wird, dass die beiden Substanzproben, welche beide bei 243° schmolzen und bei der Resorcinschmelze verschiedene Resultate ergaben, sich später als identisch herausgestellt haben.

Buchner schreibt, diese Berichte 26, 260:

5-Phenylpyrazol-3,4-dicarbonsäure.

»Dieselbe, mehrmals aus Aether umkrystallisirt, bleibt immer noch gelblich gefärbt. Ist gegen Permanganat bei Gegenwart von Soda beständig. Schmilzt bei 243° unter Zersetzung, nachdem schon vorher die Farbe beträchtlich dunkler geworden. Giebt mit Resorcin 20 Minuten auf 110°²⁾ erhitzt, nach Aufnehmen in Alkohol und Zusatz von Ammoniak eine röthlich-gelbe, prachtvoll grün fluorescirende Lösung.«

Ferner diese Berichte 26, 257:

»4-Phenylpyrazoldicarbonsäure krystallisirt aus heissem Wasser in farblosen Nadelchen . . . schmilzt unter Zersetzung bei etwa 243° . . . giebt keine Fluoresceinreaction.«

¹⁾ Diese Berichte 27, 3247; Anmerkung.

²⁾ Später, (diese Berichte 27, 3248; Anmerkung) als Druckfehler corrigirt zu 150°.

Endlich diese Berichte 27, 3247, Anmerkung:

»Diese anfangs übersehene Thatsache (dass aus Diazoessigester und Phenylpropiolester beide isomeren Dicarbonsäureester neben einander entstehen) hat eine unrichtige Schmelzpunktsangabe für die Dicarbonsäure veranlasst, welche Phenylpyrazol, Schmp. 78°, liefert. Sie schmilzt bei 235° unter Zersetzung, wie Knorr und Sjollem a, *Annal. d. Chem.* 279, 253, angeben und wie auch wir anfänglich fanden (s. M. Fritsch, *Dissertation*, München 1892, S. 36). Bei späteren Darstellungen stieg der Schmelzpunkt bei öfterem Umkrystallisiren auf 243°; wir hielten diesen für den richtigen, hatten aber offenbar die andere Säure, welche Phenylpyrazol, Schmp. 228°, liefert und die den Zersetzungspunkt 243° besitzt, isolirt.«

Falls Buchner für die Resorcinschmelze die reinsten, mehrfach umkrystallisirten Substanzproben verwandte, woran doch kaum zu zweifeln ist, da er so wichtige Folgerungen aus dem Ergebnisse der Schmelzen ableitete, so hat er also die beiden Schmelzen, von denen die eine ein positives, die andere ein negatives Resultat ergab, zweifellos mit ein und derselben Säure vom Zersetzungspunkt 243° ausgeführt.

Ich glaube demnach, dass das Ergebniss von Buchner's Schmelzen gewiss nicht »gebieterisch verlangt«, das Phenylpyrazol 228° als 3 oder 5-Phenylpyrazol aufzufassen, wie es in Uebereinstimmung mit Buchner Hr. v. Rothenburg glaubt, dessen Aufmerksamkeit dieser Widerspruch in den eben citirten Sätzen Buchner's offenbar entgegen ist, obschon er Buchner's Anmerkung in seiner Abhandlung citirt.

Anscheinend gewichtiger ist das zweite Argument, welches meine Gegner gegen meine Auffassung der Base vom Schmelzpunkt 228° als 4-Phenylpyrazol's Treffen führen, nämlich die Angabe v. Rothenburgs¹⁾, dass Benzoylaldehyd mit Hydrazinhydrat das Phenylpyrazol vom Schmelzpunkt 228° liefere.

Es ist klar, dass diese Synthese nur zu einem 3- oder 5-Phenylpyrazol führen kann.

Diese Angabe v. Rothenburg's ist falsch, wie ich zu meinem Bedauern wiederholt constatiren muss.

Mehrfache unter den verschiedensten Bedingungen angestellte Versuche, die ich theils mit Hrn. L. Wenglein, theils mit meinem Assistenten Hrn. Dr. Rabe mit peinlichster Sorgfalt ausgeführt habe, ergaben übereinstimmend, dass bei der Condensation von Benzoylaldehyd mit Hydrazinhydrat nur das Phenylpyrazol, Schmp. 78°, entsteht und leicht in einer Ausbeute von 90 pCt. der Theorie isolirt werden kann. Das Phenylpyrazol, Schmp. 228°, konnte in keinem Falle gefasst werden, auch als die Condensation nach dem von Hrn. v. Rothenburg angewandten umständlichen Verfahren, das er neuerdings²⁾ etwas ausführlicher beschrieben hat, ausgeführt wurde.

¹⁾ Diese Berichte 27, 788.

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. 51, 158.

Ich habe die irrthümliche Angabe v. Rothenburg's in den Annalen 279, 254 bereits beiläufig in einer Anmerkung berichtigt durch die Angabe:

»dass durch Condensation von Benzoylaldehyd mit Hydrazinhydrat ausschliesslich das Phenylpyrazol vom Schmp. 78° erhalten werden kann.«

Es ist nicht meine, sondern Buchner's und v. Rothenburg's Schuld, dass ich auf diese peinliche Richtigstellung nochmals mit Nachdruck hinweisen muss.

Trotz dieser Berichtigung äussert Buchner¹⁾, v. Rothenburg's Synthese stehe meiner Auffassung der Base vom Schmp. 228° »gebieterisch entgegen«. Er citirt mich ungenau, wenn er schreibt²⁾:

»Auf demselben Wege haben Knorr und Wenglein auch« (ich schrieb ausschliesslich) »die Base vom Schmp. 78° erhalten; beide Reihen von Isomeren entstehen also hier ebenso wie mittels Phenylpropiol-ester neben einander.«

Ich bedaure es lebhaft, dass Buchner nicht durch eigene Versuche v. Rothenburg's und meine widersprechenden Angaben kontrollirte, bevor er neuerdings die bereits widerlegte Angabe v. Rothenburg's als Beweismaterial ins Treffen führte. Es wäre uns dann wohl jede Discussion erspart geblieben.

Noch mehr muss ich es bedauern, dass Hr. v. Rothenburg mit so erstaunlichem Selbstbewusstsein³⁾ seine unrichtige Angabe aufrecht erhält, ohne es für nöthig zu halten, seinen früheren in flüchtigster Weise angestellten Versuch auf meine Berichtigung hin zu wiederholen.

Durch dieses unvorsichtige und seltsame Vorgehen bin ich in die peinliche Lage versetzt, die Arbeitsweise v. Rothenburg's, welche in dem Pyrazolgebiete eine erhebliche Verwirrung anzurichten droht, im Folgenden bei der Mittheilung des experimentellen Materials näher zu charakterisiren.

Es zeigt sich also bei näherer Betrachtung, dass die von Buchner und v. Rothenburg angeführten »gebieterischen« Beweise in

¹⁾ Diese Berichte 27, 3249. ²⁾ Diese Berichte 27, 3249 (Anmerk.)

³⁾ Man vergleiche z. B. S. 159: »Buchner's Resorcinschmelze . . . und meine Hydrazinhydratsynthese verlangen gebieterisch«

und: »Wenn Hr. Knorr Buchner's und meine Angaben nicht als aus der Luft gegriffen betrachten will, so muss er zugeben, dass das Phenylpyrazol 228° nicht 4-Phenylpyrazol sein kann«,

ferner S. 153: »dass beide Phenylpyrazole aus Benzoylaldehyd erhalten werden können, stimmt zwar nicht mit Knorr's Theorie des Pyrazolkerns, ist jedoch nicht auffällig« u. s. f.

Wirklichkeit nicht existieren, dass somit meiner Auffassung der Base vom Schmp. 228° als (4)-Phenylpyrazol durchaus nichts im Wege steht.

Die Gründe, die mich seiner Zeit zu dieser Auffassung führten, sind: 1) Die Identität des (3)- und (5)-Methylpyrazols, welche auch die Existenz isomerer (3)- und (5)-Phenylpyrazole unwahrscheinlich macht¹⁾. 2) Der hohe Schmelzpunkt und die sonstigen physikalischen Eigenschaften der fraglichen Base, welche nur durch die Annahme, dass die Verbindung symmetrisch gebaut sei, verständlich werden.

Nach meinen Erfahrungen besitzen nämlich ganz allgemein die symmetrisch gebauten Pyrazole höhere Schmelzpunkt als die unsymmetrisch gebauten.

Es wird dies aus folgender Zusammenstellung ohne weiteres ersichtlich:

(Siehe Tabelle Seite 694.)

Die endgiltige Entscheidung dieser Frage konnte natürlich nur durch einen unwiderleglichen Constitutionsbeweis der fraglichen Base oder der daraus von Buchner²⁾ neuerdings gewonnenen Pyrazolmonocarbonsäure vom Zersetzungspunkt 275° herbeigeführt werden.

Meines Erachtens liefert die Zusammengehörigkeit dieser beiden Pyrazolderivate bereits den zu erbringenden Constitutionsbeweis.

Buchner und Fritsch haben diese Säure vom Zersetzungspunkt 275° früher³⁾ aus guten Gründen als Pyrazol-(4)-carbonsäure angesprochen. Es wäre logisch gewesen, dementsprechend das fragliche Pyrazol jetzt als (4)-Phenylpyrazol zu bezeichnen, da es oxydirt diese Pyrazol-(4)-carbonsäure giebt. Buchner zieht diese Schlussfolgerung nicht. Irreführt durch v. Rothenburg's falsche Angabe glaubt er

¹⁾ Buchner betrachtet diese Annahme (S. 3250) als: »unvereinbar mit den sonstigen theoretischen Anschauungen, da zwischen dem sauren Phenyl und der basischen Imidogruppe« (die übrigens auch saure Eigenschaften hat) »Anziehung bestehen muss.«

Unter den »sonstigen theoretischen Anschauungen« dürften doch wohl nur Buchner's persönliche, und nicht etwa allgemein anerkannte Anschauungen zu verstehen sein.

Einsteilen hat sich nur v. Rothenburg als Anhänger dieser Theorie zu erkennen gegeben in den Sätzen (S. 158): »Neuerdings hat Buchner den Ansichten Knorr's widersprochen und dargethan, dass weder dessen theoretische Ausführungen noch deren experimentelle Belege in allen Punkten stichhaltig sind.«

ferner S. 159: »denn es ist ersichtlich, dass Methyl- und Phenylgruppe einen weit verschiedenen Einfluss ausüben.«

Wie vollkommen unberechtigt der erste Satz v. Rothenburg's ist, wird im Folgenden experimentell bewiesen werden.

Ob Buchner's oder meine theoretischen Anschauungen richtig sind, das wird die Zukunft lehren.

²⁾ Diese Berichte 27, 3249.

³⁾ Ann. d. Chem. 273, 253.

Symmetrisch gebaute Pyrazole:			Unsymmetrisch gebaute Pyrazole:					
am N nicht substituierte Pyrazole:			am N substituierte Pyrazole:					
	Schmp.	Sdp.	Schmp.	Sdp.	Schmp.	Sdp.		
Pyrazol	70°	185°						
4-Methylpyrazol	noch nicht bekannt		(5) 3-Methylpyrazol	flüssig	204°	1-Methylpyrazol	flüssig	126—127°
3, 5-Dimethylpyrazol	107°	220°	(4, 5) 3, 4-Dimethylpyrazol	57—59°	222°	1, 3- oder 1, 5-Dimethylpyrazol	flüssig	147—150°
3, 4, 5-Trimethylpyrazol	138°	232—233°				1, 3, 5-Trimethylpyrazol	37°	170°
3, 4, 4, 5-Tetramethylpyrazol ¹⁾	50—55°	242—243°				1, 3, 4, 5-Tetramethylpyrazol	b. Zimmertemperatur. flüssig	190—193°
3, 5-Diphenylpyrazol	200°	347° bei 155 mm Druck				1, 3-Diphenylpyrazol	84°	341—342° b. 270 mm Druck
						1, 5-Diphenylpyrazol	55°	337°

Mit den Gesetzmäßigkeiten, welche sich in dieser Übersicht aussprechen, steht meine Auffassung der hochschmelzenden Base als symmetrisches 4-Phenylpyrazol im besten Einklang. Es ergibt sich die Reihe:



Diese Erwägungen berechtigten mich, die Base vom Schmp. 228° vorläufig als 4-Phenylpyrazol zu registrieren.

¹⁾ Dieses Pyrazolderivat lässt sich, wie an anderer Stelle gezeigt werden soll, in das isomere 1, 3, 4, 5-Tetramethylpyrazol umwandeln.

jetzt das Carboxyl dieser Säure der Iminogruppe benachbart annehmen zu sollen und erfindet eine künstliche Theorie¹⁾, die zu den bekannten Erfahrungen über das Verhalten der Pyrazol- und Pyridin-carbonsäuren im Widerspruch steht, um seine veränderte Ansicht glaubwürdig zu machen.

Ich habe mich bereits vor längerer Zeit bemüht, die Streitfrage durch eine durchsichtige Synthese des (4)-Phenylpyrazols zu entscheiden.

Hr. Wenglein liess auf meine Veranlassung hin Oxalester nach Claisen's Methode auf Benzylmethylketon einwirken. Wir hofften die Phenylpentandionsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH}$, und daraus die 4-Phenyl-3.5-methylpyrazolcarbonsäure zu gewinnen. Aus dieser müssten sich leicht die 4-Phenylpyrazol-3.5-dicarbonensäure und das 4-Phenylpyrazol ableiten lassen. Die Reaction verlief jedoch in anderem Sinne.

Oxalester und Benzylmethylketon condensiren sich zu dem Ester der isomeren Phenylpentandionsäure, $\text{COOH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)$ welche mit Hydrazinhydrat die 3.5-Benzylpyrazolcarbonsäure liefert, die weiter bei der Oxydation in 3.5-Benzoylpyrazolcarbonsäure verwandelt wird.

Auf Buchner's Polemik hin suchte ich das gewünschte Ziel auf anderem Wege zu erreichen.

Die Nitrogruppe in Buchner's Nitropyrazol steht, wie ich früher²⁾ nachweisen konnte, in der 4. Stellung des Pyrazolkerns. Die Nitropyrazole³⁾ aber lassen sich, wie ich an dem Beispiel des (4)-Nitro-(1.3.5)-trimethylpyrazols zeigen werde, zu Aminbasen von aromatischem Charakter reduciren, welche relativ beständige Diazoverbindungen liefern, die unter gewissen Bedingungen die bekannten Diazo-reactionen erleiden können.

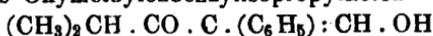
Auf diesem Wege konnte ich in der That vom (4)-Nitropyrazol nach den bekannten Methoden durch das Amidopyrazol, Diazopyrazol und Pyrazolnitril bis zur Pyrazol-(4)-carbonsäure gelangen. Alle diese Producte erwiesen sich indessen seltsamerweise als stark chlorhaltig und konnten zunächst nicht von den begleitenden Chlorsubstitutionskörpern getrennt werden, so dass sich ein Vergleich der gewonnenen Säure mit Buchner's Pyrazolcarbonsäure vom Zersetzungspunkt 275¹⁾ einstweilen nicht durchführen liess.

Schliesslich führte mich in den letzten Tagen erst folgender Weg zum Ziele:

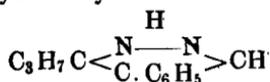
¹⁾ Diese Berichte 27, 3248. Anmerk. ²⁾ Ann. d. Chem. 279, 228.

³⁾ Man vergleiche Ann. d. Chem. 279, 228, Anmerk. und die nachfolgende Mittheilung: »Ueber den aromatischen Charakter des Pyrazols«.

Durch Condensation von Ameisensäureester mit Isopropylbenzylketon wurde das Oxymethylenbenzylisopropylketon



und aus diesem mit Hydrazinhydrat das 4-Phenyl-3-isopropylpyrazol⁽⁵⁾



gewonnen. Durch Oxydation liess sich daraus die 4-Phenylpyrazol-⁽⁵⁾3-carbonsäure und aus dieser das 4-Phenylpyrazol darstellen.

Dieses Pyrazol ist mit Buchner's Phenylpyrazol, Schmp. 228°, identisch, und es ist damit jeder Zweifel an der Richtigkeit meiner früheren Annahme endgültig beseitigt.

Das hier skizzirte experimentelle Material ist in den folgenden Mittheilungen enthalten.

147. Ludwig Knorr: Ueber die Condensation von Benzoylaldehyd mit Hydrazin.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 25. März.)

Die Condensation äquivalenter Mengen von Benzoylaldehyd und Hydrazin führt, wie ich schon in der vorhergehenden Mittheilung kurz dargelegt habe, ausschliesslich zu dem 3-Phenylpyrazol vom Schmp. 78°⁽⁵⁾.

Ich habe mit Hrn. Wenglein sowohl Hydrazinhydrat auf die ätherische Lösung des Aldehyds, als auch das Natriumsalz des letzteren auf Hydrazinsulfat und Aetznatron in wässriger Lösung einwirken lassen.

Bei unseren mehrmals wiederholten Versuchen erhielten wir stets in fast quantitativer Ausbeute das Phenylpyrazol vom Schmp. 78°, niemals aber eine Spur eines hochschmelzenden Isomeren.

Auch als ich den Versuch nach den Angaben v. Rothenburg's¹⁾ wiederholte, ergab sich das gleiche Resultat.

1. Condensation der Componenten in ätherischer Lösung.

Zur ätherischen Lösung des Benzoylaldehyds²⁾ wird die äquivalente Menge Hydrazinhydrat allmählich unter lebhaftem Durch-

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 51, 158 und diese Berichte 27, 789.

²⁾ Das nach Claisen's Angaben wiederholt dargestellte Natriumsalz enthielt nach den Ergebnissen der Analyse einmal ca. 30 pCt., ein anderes Mal nur ca. 15 pCt. Verunreinigungen.