

hafte Kohlensäureentwicklung ein und die Zersetzung war nach wenigen Augenblicken beendet.

Das zurückbleibende 4-Phenylpyrazol sublimirte in schneeweissen Flocken nach dem kälteren Theile des Rohres.

Es zeigt vollkommene Uebereinstimmung mit dem Phenylpyrazol Schmp. 228° von Buchner.

Hr. E. Buchner war so freundlich, mir ein Pröbchen seines Präparates zum Vergleich zu schicken.

Beide Präparate schmolzen am gleichen Thermometer gleichzeitig bei 228° und erstarrten wieder gleichzeitig und plötzlich bei 212°. Sie krystallisiren beide aus verdünntem oder absolutem Alkohol in gleichen Formen, so dass an ihrer Identität nicht zu zweifeln ist.

149. Ludwig Knorr: Weitere Bemerkungen zu den Abhandlungen von R. v. Rothenburg¹⁾ »Isomeriefälle in der Pyrazolreihe«²⁾ und von C. Walker: »The condensations-products of aromatic hydrazides of acetacetic ether«³⁾.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 25. März.)

In dem 2. Abschnitt⁴⁾ seiner Abhandlung erklärt Hr. v. Rothenburg, die von Stolz vertheidigte Auffassung des Phenylpyrazolons vom Schmp. 118° als 1-Phenyl-5-pyrazolon »energisch bekämpfen« zu müssen, da dieselbe »gänzlich unhaltbar« sei.

Claisen und Haase haben inzwischen bereits durch ihre Synthese⁵⁾ des fraglichen Phenylpyrazolons aus Aethoxymethyleumalonsäureester bewiesen, dass die Ansicht von Stolz die richtige ist.

Trotzdem ist es nothwendig, auch die Unrichtigkeit der theoretischen Betrachtungen v. Rothenburg's, durch welche er seine Ansicht zu begründen sucht, darzuthun, weil diese völlig unhaltbaren Behauptungen von dem Verfasser mit solch imponirender Bestimmtheit vorgetragen werden, dass sie zweifellos die grösste Verwirrung in das betreffende bereits völlig klargelegte Gebiet hereintragen würden, falls sie unwidersprochen blieben.

Walker beschrieb vor Kurzem in der oben citirten Abhandlung S. 436 eine Substanz vom Schmp. 68—68.5°, welche die Pyrazol-

¹⁾ Man vergleiche die drei vorhergehenden Mittheilungen.

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. 51, 157.

³⁾ Americ. Chem. Journ. 16, 430 (1894) und diese Berichte 27, Ref. 794.

⁴⁾ Zur Kenntniss der Antipyrinsynthese loc. cit. S. 159.

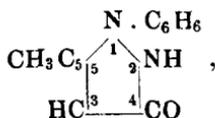
⁵⁾ Diese Berichte 28, 35.

reaction zeigt und die er als das *1-Phenyl-3-methyl-5-äthoxy*pyrazol ansieht. Er erhielt dieselbe aus dem Hydrazon des Acetessigesters durch Einwirkung von Acetylchlorid.

Durch Verseifung mit alkoholischem Kali konnte er aus dieser Verbindung leicht eine zweite vom Schmp. 196—198° darstellen, die er als *1-Phenyl-3-methyl-5-oxypyrazol* bezeichnet.

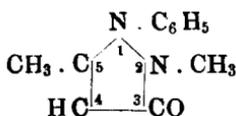
Auf diese experimentellen Angaben, deren Deutung sich von jedem mit der Pyrazolliteratur Vertrauten sofort als irrtümlich erkennen lässt, stützt sich Hr. v. Rothenburg bei seiner Beweisführung.

Da das vermeintliche *1-Phenyl-3-methyl-5-oxypyrazol* Walker's nicht mit dem technischen Pyrazolon¹⁾ Schmp. 127° übereinstimmt, so glaubt v. Rothenburg es als *1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolon*,



(nach seiner Nomenclatur²⁾ *2-Phenyl-3-methylisopyrazolon*, nach Lederer's Nomenclatur *1-Phenyl-5-methylisopyrazolon*) ansprechen zu müssen und zieht daraus die weitgehendsten Schlussfolgerungen:

Die aus dem Acetessigesterhydrazon durch Mineralsäuren neben dem technischen Pyrazolon entstehende Verbindung³⁾ ist nach ihm *1-Phenyl-5-methyl-3-äthoxy*pyrazol, das daraus durch Methylierung gewonnene Antipyrin⁴⁾ das giftige »*Pseudoantipyrin*« (*1-Phenyl-2,5-dimethyl-3-pyrazolon*)



(nach v. Rothenburg's Nomenclatur *2-Phenyl-1,3-dimethylisopyrazolon*, nach Lederer's Nomenclatur »*Isoantipyrin*« oder *1-Phenyl 2,5-dimethylisopyrazolon*).

Die in den verschiedenen Patentschriften der Farbwerke Höchst enthaltenen entgegenstehenden, experimentell festgestellten Thatsachen

¹⁾ Das *1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon* werde ich in dieser und den folgenden Mittheilungen der Kürze halber als technisches Pyrazolon bezeichnen.

²⁾ Auf die durch die Nomenclaturvorschläge des Hrn. v. Rothenburg angerichtete Verwirrung werde ich demnächst an anderem Orte zu sprechen kommen.

³⁾ Freer, Journ. f. prakt. Chem. 45, 414; 47, 246. L. Knorr, Verhandl. d. Gesellsch. deutscher Naturforscher u. Aerzte, Sept. 1893, S. 114. D. R.-P. No. 72824.

⁴⁾ D. R.-P. No. 72824.

werden von ihm als falsche Angaben charakterisirt, welche nur den Zweck haben sollen, eventuelle Umgehungen des ältesten Antipyrinpatentes zu verhindern.

Durch diesen Aufbau hypothetischer Behauptungen glaubt von Rothenburg¹⁾ den Beweis erbracht zu haben, dass

»die von Hrn. Stolz und den Farbwerken Höchst ausgeführte Bearbeitung des Pyrazolengebietes also vom wissenschaftlichen Standpunkt durchaus nicht einwandfrei

sei.

Betrachten wir uns diesen »wissenschaftlichen Standpunkt« von Rothenburg's etwas genauer:

Die Grundlage, auf der sich alle Schlussfolgerungen v. Rothenburg's aufbauen, nämlich die Annahme, dass die Verbindung Walker's vom Schmp. 196—198° das 1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolon sei, ist falsch.

Dieser Irrthum v. Rothenburg's ist schwer zu entschuldigen, wenn man bedenkt, welche weitgehenden Schlüsse und schwere Vorwürfe er von diesem Ausgangspunkt ableitet.

Das 1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolon ist bereits von Lederer²⁾ vor längerer Zeit beschrieben worden. Es schmilzt bei 167° (bei 157° in einer labilen Form), ist also verschieden von Walker's Substanz Schmp. 196—198°.

Diese Substanz Schmp. 196—198° ist demnach weder das 3- noch das 5-Pyrazolon.

Ihre Muttersubstanz Schmp. 68° ist auch verschieden von dem 1-Phenyl-3-methyl-5-äthoxy-pyrazol Schmp. 36°.

Die leichte Verseifbarkeit der Verbindung³⁾ Schmp. 68° zu der vom Zersetzungspunkt 196—198°, ferner die Entstehungsweise⁴⁾ und

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 51, 163. ²⁾ Journ. f. prakt. Chem. 45, 83.

³⁾ Man vergleiche Walker a. a. O. S. 438:

»When heated for 2—3 hours with one and-a-half times the calculated amount of alcoholic caustic potash, phenylmethylethoxy-pyrazol is quantitatively saponifiable into 1-Phenyl-3-methyl-5-oxypyrazol.«

Das wahre 1-Phenyl-3-methyl-5-äthoxy-pyrazol, Schmp. 36°, verhält sich seiner Natur als Phenoläther entsprechend ganz anders: es bleibt mit überschüssigem alkoholischen Kali sogar 15 Stunden auf 150° erhitzt grösstentheils unverändert.

Als ich eine Probe dieser Substanz mit überschüssigem alkoholischen Kali 6 Stunden auf 180° erhitzte, war circa ein Fünftel noch unverseift, das Uebrige in technisches Pyrazolon verwandelt. Letzteres wurde durch Eisenchlorid in Pyrazolblau, durch Diazobenzolchlorid in das bei 156° schmelzende Hydrazon übergeführt und dadurch identificirt.

⁴⁾ Es sei hierzu bemerkt, dass das Acetonphenylhydrazon mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid unter gewissen Bedingungen in ein öliges Product übergeht, welches die »Pyrazolreaction« zeigt, also vielleicht das 1-Phenyl-3,5-dimethylpyrazol enthält.

alle die angegebenen Eigenschaften (Schmelzpunkt, Löslichkeitsverhältnisse, Pyrazolreaction u. s. w.) würden mich keinen Augenblick zweifeln lassen, dass die beiden Verbindungen Walker's identisch sind mit zwei von mir früher beschriebenen¹⁾ Substanzen, dem 1-Phenyl-3,5-dimethylpyrazol-4-carbonsäureester, Schmp. 68—70°, und der zugehörigen Carbonsäure, Zersetzungspunkt 197°, falls dieser Annahme nicht die analytischen Belege Walker's zunächst gegenüber ständen²⁾.

Um diese analytischen Belege zu controlliren und eventuell zu widerlegen ist es nöthig, Walker's Versuch zu wiederholen. Es soll das im kommenden Sommersemester geschehen.

Da somit die Grundlage für v. Rothenburg's Schlussfolgerungen unrichtig ist, so sind diese selbst natürlich werthlos.

Ich möchte trotzdem nicht versäumen, ausdrücklich zu betonen, dass alle v. Rothenburg verdächtigten Angaben über die Umwandlungsproducte des 1-Phenyl-3-methyl-5-äthoxy-pyrazols vollkommen richtig sind, wie ich mich schon vor längerer Zeit durch eigene Versuche überzeugt habe.

Bereits vor Jahren habe ich solche Abkömmlinge der dritten desmotropen Form, der sogen. »Phenolform«³⁾ des technischen Pyrazolons, aus diesem durch Alkylierung hergestellt.

Ueber diese Verbindungen, die ich demnächst ausführlich in den Ann. d. Chem. besprechen werde, habe ich in einem Vortrage auf der Naturforscherversammlung zu Nürnberg³⁾ berichtet.

¹⁾ Diese Berichte 20, 1101 u. 1102 (1887).

²⁾ Er findet für den Körper Schmp. 68°

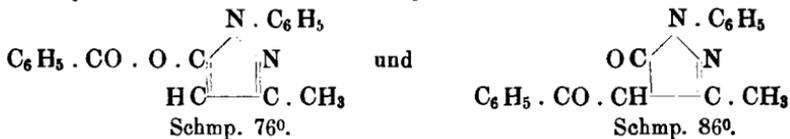
	Procente:	C 70.91	H 6.71	N 14.17
	»	» 70.93	» 6.69	» 14.21
Es berechnet sich für 1-Phenyl-3,5-dimethylpyrazol - 4 - carbonsäureester, C ₁₄ H ₁₆ N ₂ O ₂	»	» 68.80	» 6.60	» 11.50
Es berechnet sich für 1-Phenyl-3-methyl-5-äthoxy-pyrazol, C ₁₂ H ₁₄ N ₂ O	»	» 71.28	» 6.93	» 13.86
Er findet für die Substanz Zersetzungsproduct 198°	»	» 68.59	» 5.66	» 15.96
	»	» 68.75	» 5.78	
Es berechnet sich für 1-Phenyl-3,5-dimethylpyrazol - 4 - carbonsäure, C ₁₂ H ₁₂ N ₂ O ₂	»	» 66.70	» 5.60	» 13.00
Es berechnet sich für 1-Phenyl-3-methyl-5-oxypyrazol, C ₁₀ H ₁₀ N ₂ O	»	» 68.96	» 5.75	» 16.09

³⁾ Verhandl. d. Gesellsch. deutsch. Naturforscher u. Aerzte, Sept. 1893 S. 114.

Diese Pyrazolabkömmlinge liefern ebenso wie die aus den Hydrazonen des Acetessigesters erhältlichen Aethoxy-pyrazole bei der Verseifung mit Salzsäure das technische Pyrazolon neben α -Methyl-indol. Bei geeigneter Behandlung mit Jodmethyl und Natronlauge werden sie glatt in das echte Antipyrin verwandelt. Mit Natrium und Alkohol lassen sie sich ebenfalls glatt zu dem bekannten 1-Phenyl-3-methylpyrazolin vom Schmp. $72-74^{\circ}$ und Sdp. 289° reduciren.

Sämmtliche Behauptungen und Vorwürfe v. Rothenburg's, auch seine Theorie der Indol- und Pyrazolbildung¹⁾ entbehren demnach jeder thatsächlichen Grundlage.

In dem 4ten Abschnitte seiner Abhandlung²⁾ spricht v. Rothenburg die Vermuthung aus, dass den von Nef dargestellten isomeren Benzoylderivaten des technischen Pyrazolons die Formeln



zukommen dürften.

Auch diese letzte Vermuthung v. Rothenburg's ist unrichtig.

Die fraglichen Verbindungen sind in meinem Laboratorium von Hrn. Rabe eingehend studirt worden.

Sie stellen zweifellos das 2-Benzoylderivat und 4-Benzoylderivat³⁾ des technischen Pyrazolons dar.

Die von Nef aus der Entstehung des 2-Benzoyl-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolons gezogenen Schlussfolgerungen sind aber trotzdem nicht stichhaltig, wie ich in einer ausführlichen Abhandlung in den Ann. d. Chem. alsbald zeigen werde.

Um sie zu widerlegen bedarf man des v. Rothenburg'schen Erklärungsversuches nicht.

Die von v. Rothenburg in den Abschnitten 1, 2 und 4 seiner Abhandlung⁴⁾ aufgestellten zahlreichen Behauptungen erweisen sich somit ausnahmslos als irrthümlich.

Die experimentellen Belege zu obigen Ausführungen finden sich in der folgenden Mittheilung »Ueber Abkömmlinge der Phenolform des 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolons«.

1) Journ. f. prakt. Chem. 51, 161.

2) ebenda S. 164.

3) Diese Verbindung schmilzt übrigens in reinem Zustande nicht wie Nef angiebt bei 86° , sondern bei $116-117^{\circ}$.

4) Als nebensächlich sei nebenbei bemerkt, dass die von Walker aufgestellten, zweifellos unrichtigen Formeln von Pyrazolonsulfosäuren, welche