Erwiderung
auf die Abhandlung von R. v. Rothenburg:
Zur Constitutionsfrage der n-Phenylpyrazolone¹⁾;

von

F. Stolz.

In der citirten Abhandlung bringt v. Rothenburg zwar kein neues Beweismaterial zur Begründung seiner Auffassung, sondern er wiederholt nur längst widerlegte Irrthümer, denen er am Schlusse einen neuen zugesellt, der sich ebenbürtig an die früheren anschliesst.

Was zunächst das Verhalten des 1-Phenylpyrazolons vom Schmelzp. 154° gegen Eisenchlorid betrifft, so bemerke ich, dass dieses Pyrazolon in kaltem, verdünntem Alkohol gelöst, allerdings eine violette Färbung giebt, ähnlich wie Phenol und Resorcin. Aber unter diesen Bedingungen liefert das 1-Phenylpyrazolon vom Schmelzp. 118° wie das Knorr'sche Phenylmethylpyrazolon (Schmelzp. 127°) keine blaue Reaction und noch weniger chloroformlösliches Pyrazolonblau.²⁾ Zum Gelingen dieser Reaction ist die Einhaltung gewisser Bedingungen nöthig, wie sie Claisen³⁾ genau beschrieben hat. Bei Einhaltung dieser Vorschrift giebt das 1-Phenylpyrazolon vom Schmelzp. 154° im Gegensatz zum 1-Phenylpyrazolon vom Schmelzp. 118° und zum Knorr'schen Phenylmethylpyrazolon (Schmelzp. 127°) weder eine blaue Färbung noch chloroformlösliches Pyrazolonblau. Wenn v. Rothenburg dieses verschiedene Verhalten gegen Eisenchlorid verwechselt, dann ist er allerdings nicht im Stande 1-Phenyl-3-pyrazolon und 1-Phenyl-5-pyrazolon zu unterscheiden.

Unter denselben Bedingungen, unter denen man aus dem 1-Phenylpyrazolon vom Schmelzp. 118° und aus dem Knorr'schen Phenylmethylpyrazolon (Schmelzp. 127°) eine gelbrothe Isonitrosoverbindung erhält, giebt das 1-Phenylpyrazolon vom Schmelzp. 154° keine Nitrosoverbindung. Löst man das 1-Phenylpyrazolon vom Schmelzp. 154° in kalter, verdünnter Natronlauge, fügt Nitrit hinzu und säuert dann mit verdünnter

¹⁾ Dies. Journ. [2] 51, 522.

²⁾ Ann. Chem. 238, 171.

³⁾ Ber. 28, 38.

Schwefelsäure an, so wird das 1-Phenylpyrazolon wieder unverändert farblos mit dem Schmelzp. 154° gefällt. Ebenso erhält man beim Ausschütteln mit Benzol eine farblose Lösung, die verdunstet das unveränderte Pyrazolon liefert. Es tritt zwar Gelbfärbung ein, wenn man die mit Nitrit versetzte und dann angesäuerte Flüssigkeit mit Natronlauge übersättigt; doch fällt beim Ansäuern wieder unverändertes Pyrazolon aus.

Wenn Hrn. v. Rothenburg die Darstellung einer Nitrosoverbindung des 1-Phenylpyrazolons vom Schmelzp. 154° gelungen ist, so ersuche ich ihn um genaue Angabe der dazu nöthigen Versuchsbedingungen und um nähere Beschreibung der Nitrosoverbindung. Ferner bitte ich Hrn. v. Rothenburg um nähere Mittheilung, wie er das Verhalten der Pyrazolone gegen Eisenchlorid untersucht, sowie über das Verhalten des 1-Phenylpyrazolons vom Schmelzp. 154° gegen Diazobenzolchlorid und auf welchem Wege er das angewandte Phenylpyrazolon erhalten hat. Vielleicht wird es dann verständlich, warum diese Versuche missglückt sind. Bis dahin muss ich meine früheren Angaben über das Verhalten der 1-Phenylpyrazolone gegen heisse, verdünnte Eisenchloridlösung, gegen salpetrige Säure und gegen Diazobenzolchlorid aufrecht halten. Hrn. v. Rothenburg scheint die Thatsache, dass die 1-Phenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure von Wislicenus bei der Destillation im Vacuum 1-Phenylpyrazolon vom Schmelzp. 118° liefert, unbequem zu sein, weil er meint, *dies beweise wenig, da über die Darstellung dieser Carbonsäure nichts gesagt sei*, und weil er die Gewinnung dieses Pyrazolons durch Destillation im Vacuum für *räthselhaft* erklärt. Zu seiner Aufklärung über diesen Punkt diene ihm die Mittheilung, dass ich die Phenylpyrazoloncarbonsäure genau nach den Angaben von W. Wislicenus¹⁾ dargestellt habe. Ich habe den aus Oxalessigäther und Phenylhydrazin gewonnenen Phenylpyrazoloncarbonsäureäther (Schmelzp. 180° — 182°) mit Natronlauge verseift. Von der so erhaltenen Carbonsäure²⁾ giebt schon Wislicenus (a. a. O.) an, dass sie erst bei einer Temperatur von 240° — 250° sich langsam zersetzt — unter Kohlensäureabspaltung. Derselbe

¹⁾ Ann. 246, 321.

²⁾ Es ist nur eine 1-Phenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure möglich und bekannt. v. Rothenburg drückt sich hier unklar aus, als ob zwei existirten.

Vorgang findet bei derselben Temperatur statt, wenn man das Erhitzen in einer kleinen Retorte im Vacuum vornimmt (Temperatur des Oelbades 260°); nur destillirt dann das entstandene 1-Phenylpyrazolon vom Schmelzp. 118° in die Vorlage über. Dieser einfache Vorgang erscheint Hrn. v. Rothenburg räthselhaft. Mir dagegen ist es unverständlich, wie Hr. v. Rothenburg behaupten kann, Knorr's Phenylmethylpyrazolon (Schmelzp. 127°) siede unter gewöhnlichem Druck bei 289° . Nach Knorr¹⁾ zersetzt es sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck und siedet unter 265 Mm. bei 287° .

Was v. Rothenburg's neuerliche Behauptung betrifft, dass aus Formylessigester 1-Phenylpyrazolon vom Schmelzp. 154° entstehe, so habe ich die Unrichtigkeit dieser Auffassung in meiner letzten Abhandlung¹⁾ zur Genüge dargethan und beschränke ich mich hier darauf hinzuweisen. Wenn Hr. v. Rothenburg sich die Mühe nähme, das Pyrazolon aus Formylessigäther darzustellen und mit dem 1-Phenylpyrazolon (Schmelzp. 154°) aus β -Jodpropionsäure und aus 1-Phenylpyrazolin zu vergleichen, könnte er sich leicht von der Unhaltbarkeit seiner Behauptung überzeugen. Eine besondere Leistung bildet der Schluss in v. Rothenburg's Abhandlung²⁾ und dies ist auch das einzige Neue darin. Nach v. Rothenburg ist das „Phenylmethyloxyppyrazol“ Walker's³⁾ vom Schmelzp. 196° — 198° identisch mit einem aus Diacetylphenylhydrazin durch wasserentziehende Mittel erhaltenen Körper vom Schmelzpunkt 193° .⁴⁾ Hr. v. Rothenburg beweist hier wieder einmal, dass er weder den einen noch den anderen Körper in Händen gehabt hat. Von dem „Phenylmethyloxyppyrazol“ Walker's habe ich⁵⁾ nachgewiesen, was Knorr⁶⁾ vermuthet, nämlich dass er nicht Phenylmethyloxyppyrazol $C_{10}H_{10}N_2O$, sondern 1-Phenyl-3-5-dimethylpyrazol-4-carbonsäure $C_{12}H_{12}N_2O_2$ ist.⁷⁾ Andererseits hat der Körper aus Diacetylphenylhydrazin, wie ich in Uebereinstimmung mit Friedel und Combes⁸⁾

¹⁾ Ber. 28, 624 u. 632.

²⁾ Dies. Journ. [2] 51, 525.

³⁾ Am. Chem. J. 16, 438; Ber. 27, Ref. 794.

⁴⁾ Société anonyme de St. Denis à Paris. Brevet français 228 919.

⁵⁾ Ber. 28, 627 u. 633.

⁶⁾ Das. S. 703.

⁷⁾ Hr. v. Rothenburg hält es auch in seiner neuesten Publication (dies. Journ. [2] 51, 572) für besser, auf eine Discussion über das „Phenylmethyloxyppyrazol“ Walker's zu verzichten, da offenbar diese eine Thatsache völlig ausreicht, die Grundlosigkeit seiner Behauptungen darzuthun.

⁸⁾ Chem. Ztg. 1894, S. 288.

gefunden habe, die Zusammensetzung $C_{18}H_{18}N_4O$. Nach v. Rothenburg sollen somit die Körper $C_{12}H_{12}N_2O_2$ und $C_{18}H_{18}N_4O$ identisch sein mit $C_{10}H_{10}N_2O$: eine derartige Beweisführung spricht für sich selber und bedarf keines Commentars.

Wenn es mir nicht gelungen ist, dem Einbrechen einer Verwirrung auf dem Pyrazolongebiet vorzubeugen und, wie v. Rothenburg ganz richtig bemerkt, gerade das Gegentheil erreicht worden ist, so ist letzteres das unbestrittene Verdienst v. Rothenburg's. Nicht wenig hat er dazu beigetragen dadurch, dass er an Stelle der bewährten Nomenclatur eine neue eigener Erfindung zu setzen sich bemühte. Dass diese neue Schreibweise, die vorzüglich geeignet ist, feststehende Beziehungen unklar zu machen, keinen Anklang gefunden hat, darüber braucht sich Hr. v. Rothenburg nicht zu verwundern.

Höchst a. M., Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning.

Ueber Reductionen mittelst Phenylhydrazin;

von

R. Walther.

Gelegentlich wurde die Beobachtung gemacht, dass Phenylhydrazin bei erhöhter Temperatur äusserst heftig auf Azobenzol einwirkt. Dieser Vorgang wurde einer genaueren Untersuchung unterzogen, und es ergab sich, dass hierbei als Produkt aus Azobenzol das Hydrazobenzol, aus Phenylhydrazin aber Benzol unter Stickstoffabgabe entstanden war. Diese Wirkung des Phenylhydrazins scheint interessant, da eine directe Oxydation desselben (zu einer intermediären Diazoverbindung) wegen des gänzlichen Mangels an Sauerstoff im Reaktionsgemisch nicht anzunehmen ist, andererseits aber als erste Angriffsphase des Phenylhydrazin eine Addition desselben an die ungesättigte Stickstoffbindung im Azobenzol ebenfalls wohl als anormale Erscheinung zu betrachten wäre. Eine andere Erklärungsweise als letztere dürfte sich gleichwohl kaum heranziehen lassen.

In einem geräumigen Kolben werden 1 Mol. Azobenzol und 1 Mol. Phenylhydrazin im Paraffin- oder Glycerinbad langsam erhitzt. Bei 125° — 130° beginnt eine reichliche Entwicklung von Stickstoff. Man steigert die Temperatur nach und nach auf 160° — 170° . Die Gasentwicklung geht gleichmässig von statten, so dass bei einer Menge von 18,2 Grm.