

Der Versuch hat gezeigt, dass der erstere Fall eintritt und das Anlagerungsproduct durch Oxydation in eine Monocarbonsäure verwandelt wird, welche 3(5)-Methylpyrazol-4-carbonsäure sein muss, weil sie unter Kohlendioxydverlust 3(5)-Methylpyrazol liefert.

Man kann daraus den Schluss ziehen, dass eine besondere Neigung zur Bildung von freien Fünfringen mit Diagonalbindung nicht vorhanden ist.

3(5)-Methylpyrazol-4-carbonsäure.

Diese Verbindung kann unter den nämlichen Bedingungen sowohl aus Citraconsäure als aus Mesaconsäure dargestellt werden.

Eine ätherische Lösung von 9.3 g Citraconsäureester wurde in eine Diazolösung aus 10 ccm Nitrosomethylurethan gegossen. Da das Reactionsproduct keine Neigung zum Krystallisiren zeigte, wurde die ätherische Lösung sogleich mit 8 g Brom oxydirt und nach Entfernung des Lösungsmittels mit kochender, concentrirter Salzsäure verseift. Nach dem Einengen auf dem Wasserbad hinterblieben Krystalle, welche aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurden.

Weisse, sternförmig gruppirte Prismen, Schmp. 228° unter Zersetzung.

$C_5H_6O_2N_2$. Ber. C 47.6, H 4.8, N 22.1.

Gef. » 47.5, » 5.2, » 22.3.

Bei langsamer Destillation zerfällt die Säure in Kohlendioxyd und 3(5)-Methylpyrazol, welches, soweit ermittelt werden konnte, die von L. KAORR¹⁾ für diese Verbindung angegebenen Eigenschaften besass und namentlich durch das charakteristische Nitroderivat vom Schmp. 134° identificirt wurde.

608. C. Haeussermann und Alb. Sigel: Zur Kenntniss der Ueberchlorsäure.

(Eingegangen am 15. December.)

Vor einer Reihe von Jahren hat G. Fraude in diesen Berichten²⁾ eine Abhandlung unter dem Titel: Ueberchlorsäure, ein neues Reagens auf Alkaloide, veröffentlicht, in welcher er u. a. mittheilt, dass das in der Rinde von Quebracho Colorado enthaltene Aspodospermin

¹⁾ Ann. d. Chem. 279, 229.

²⁾ Diese Berichte 12 (1879), 1558.

von heisser Ueberchlorsäurelösung angegriffen wird und dabei in einen rothen, in der sauren Flüssigkeit löslichen Farbstoff übergeht.

Ebenso soll die Ueberchlorsäure beim Erhitzen mit Strychnosalkaloiden eine gelbe bis rothe Färbung annehmen, und die diesbezüglichen Angaben sind u. a. auch in Beilstein's Handbuch der organischen Chemie übergegangen. Da sich die Entstehung gefärbter Producte aus dem Aspidospermin etc. unter den angegebenen Bedingungen nur durch einen Oxydationsvorgang erklären lässt, die Ueberchlorsäure aber, wie bekannt, durch Reductionsmittel nicht verändert wird, falls sie sich in wässriger Lösung befindet, so drängte sich uns die Vermuthung auf, dass die Ursache der Färbung in einem Gehalt der käuflichen Säure an freiem Chlor oder niedrigeren Chlorsauerstoffverbindungen zu suchen sei. In der That ergab der Versuch, dass eine Ueberchlorsäurelösung, welche wir durch Zersetzen von Silberperchlorat mit Schwefelwasserstoff herstellten, andauernd mit Aspidospermin erhitzt werden kann, ohne dass sich eine Farbenerscheinung bemerkbar macht, und auch die Strychnosbasen verhielten sich unter dieser Voraussetzung völlig indifferent.

Es erwies sich sogar nicht einmal nothwendig, die rohe Ueberchlorsäure in das Silbersalz überzuführen und sie aus diesem wieder abzuscheiden, um sie völlig rein zu erhalten; die blosse Behandlung der Säure mit Schwefelwasserstoff genügt, um die in derselben stets vorhandenen Spuren von oxydirend wirkenden Körpern zu zerstören und dadurch der Farbstoffbildung vorzubeugen.

Dagegen tritt stets Rothfärbung ein, wenn man die Lösung des Aspidospermins in reiner Ueberchlorsäure in der Wärme mit einigen Tropfen Chlorwasser oder mit anderen Oxydationsmitteln, wie Persulfaten etc., versetzt.

Angesichts dieser Thatsachen wird man die Ueberchlorsäure nicht mehr als brauchbares Reagens auf Alkaloide im Sinne Fraude's gelten lassen können, wengleich nicht bestritten werden soll, dass das Handelspräparat beim Erhitzen mit Aspidospermin stets eine intensive Rothfärbung annimmt.

Stuttgart, Technische Hochschule.