

tiger Schwefelsäure zugegeben und das Gemenge 3 Stunden gerührt, bis mittels Jodkaliumstärkepapier keine salpetrige Säure mehr nachzuweisen ist. Das Reactionsproduct wird abgesaugt und nach Auswaschen mit wenig kaltem Wasser auf Thontellern getrocknet. Es hinterblieb ein hellgelbes Pulver, das in Wasser leicht löslich war; in Soda und Natronlauge löst es sich mit grüner Farbe, in Salzsäure und Schwefelsäure ist es nur schwer, in Ligroin und Benzol unlöslich. Mit Eisenchlorid färbt sich die Lösung grün, und es entsteht ein dunkler Niederschlag. Aus Alkohol und Aceton lässt es sich umkrystallisiren. Aus Alkohol krystallisiren glänzende braune Schuppen, deren Stickstoffgehalt 18.1 pCt. beträgt, während sich für ein Nitrosodioxypicolin 18.18 pCt. Stickstoff berechnen. Bei längerem Kochen mit Alkohol oder Aceton tritt Zersetzung ein, und es wird ein dunkel gefärbter Körper erhalten, welcher 16.7 pCt. Stickstoff enthält. Beim Erhitzen auf dem Platinblech verpufft der Nitrosokörper, ohne vorher zu schmelzen.

Trioxypicolin.

20 g Nitrosodioxypicolin werden in ein Gemenge von 70 g Zinnchlorür und 200 g concentrirter Salzsäure eingefragen und 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Darauf wird nach Verdünnen mit Wasser das Zinn durch Schwefelwasserstoff ausgefällt und das Filtrat eingedampft. Aus der salzsauren Lösung krystallisiren grosse rhombische Krystalle, das Chlorhydrat des Trioxypicolins, die bei 85—90° schmelzen, beim Trocknen bei 100° Krystallwasser und Salzsäure abgeben und dann bei 263—265° nach vorhergegangener Bräunung schmelzen. Die Krystalle lösen sich leicht in Salzsäure, Soda, Natronlauge, Wasser und Alkohol. In wässriger Lösung zersetzt sich das Chlorhydrat, und nach kurzem Stehen scheiden sich schwach violett gefärbte Nadeln ab, die das bei 263—265° schmelzende Trioxypicolin vorstellen.

Mit Eisenchlorid giebt die wässrige Lösung der Base eine intensive Blaufärbung, die durch Alkalien in Roth, durch Säuren in Grün umschlägt. Beim Erwärmen der neutralen Lösung verschwindet die anfänglich an Intensität zunehmende blaue Farbe vollständig, erscheint aber beim Erkalten wieder und zwar zunächst an der Oberfläche, also wohl in Folge der oxydirenden Wirkung des Luftsauerstoffs.

Die Analyse der Substanz ergiebt folgende Werthe:

$C_6H_7NO_3$	Ber. C 51.06, H 4.97, N 9.93.
	Gef. » 51.1, » 5.1, » 10.15.

Es ist also durch die Reduction mit Zinnchlorür in saurer Lösung die Nitrosogruppe nicht nur in die Amidogruppe umgewandelt, sondern gleich durch Hydroxyl ersetzt worden und ein Trioxypicolin ent-

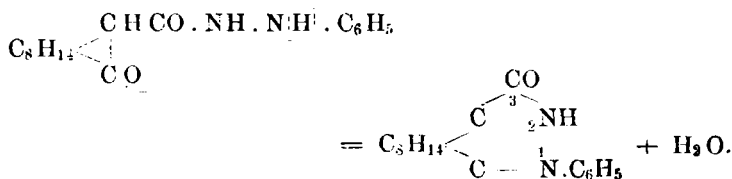
standen. Dasselbe ist aber nicht identisch mit dem von Sedgwick und Collie¹⁾ durch Oxydation von Dioxypicolin erhaltenen Trioxypicolin, da letzteres bei 179° schmilzt und keine charakteristischen Färbungen mit Eisenchlorid giebt; vielleicht ist es derselbe Körper, den die genannten Forscher bei einigen Versuchen erhielten, von dem sie nur den Schmelzpunkt 252° (corr. 262°) angeben, den sie aber nicht als Trioxypicolin erkannten.

Höchst a. M., Laboratorium der Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning.

306. H. Wahl: Ueber Camphopyrazolone.

(Eingegangen am 1. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Durch Erhitzen von Phenylhydrazin mit Camphocarbonsäureester in molekularem Verhältniss hat Brühl²⁾ das Phenylhydrazid der Camphocarbonsäure und hieraus durch Erwärmen mit concentrirter Salzsäure einen Körper erhalten, von welchem er vermuthet, dass er das salzsaure Salz eines Camphopyrazolons sei. Aus meinen Versuchen ergibt sich, dass thatsächlich ein Pyrazolon entsteht, welchem in Folge seiner Bildung aus dem Hydrazid die Constitution eines 3-Pyrazolons zukommen muss.



Es war nun von Interesse, auch das 1-Phenyl-3.4-campho-5-pyrazolon kennen zu lernen. Der Weg zu diesem war durch die Beobachtungen von Stolz³⁾ und Autenrieth⁴⁾ gezeigt, nach welchen man durch Umsetzung von Acetessigester und Phenylhydrazin mit Phosphortrichlorid, bezüglich von Chlorcrotonsäureester und Phenylhydrazin, zu dem 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon gelangt.

¹⁾ Journ. of the Chem. Soc. 67, 412.

²⁾ Brühl, diese Berichte 24, 3395; 26, 290.

³⁾ Stolz, Journ. für prakt. Chem. 55, 169.

⁴⁾ Autenrieth, diese Berichte 29, 1655.