

nachdem der Bromessigester durch Einleiten von Wasserdampf entfernt war, nicht zum Krystallisiren gebracht werden. Beim Verseifen mit Schwefelsäure lieferte es indess eine Säure, die bei 230° unter Zersetzung schmolz und auch sonst die Eigenschaften der Pyrazoltricarbonsäure zeigte. Es ist demnach kein Zweifel, dass die Reaction in der erwarteten Weise verlief.

---

## VI. Darstellung und Derivate des freien Pyrazols; von *Ed. Buchner* und *M. Fritsch*.

---

Nachdem die Bildungsweise des Pyrazols aus pyrazolintricarbonsaurem Silber sich für die Gewinnung grösserer Mengen der Base ungeeignet erwiesen hatte (s. S. 245) und da ferner auch der von Balbiano eingeschlagene Weg seiner geringen Ausbeuten halber dafür nicht in Betracht kam<sup>1)</sup>, blieb einzig diejenige Methode übrig, welche zuerst zur Synthese des Pyrazols geführt hat, die Abspaltung von Kohlendioxyd aus Pyrazoltricarbonsäure.

Acetylendicarbonsäureester und die Diazoverbindung sind beide in jeden Quantitäten darstellbar. Die Ausbeuten bei diesem Wege der Pyrazolgewinnung waren schliesslich die folgenden: Aus 500 g Aepfelsäure wurden 350 g Fumarsäure und daraus 680 g Dibrombernsteinsäure erhalten; diese gaben wieder 154 g genügend reinen Acetylendicarbonsäuremethylester (Fract. 95—115° bei 11—15 mm, enthält immer etwas Fumar-ester)<sup>2)</sup>, welche an 108 g Diazoessigmethylester (gleichviele Moleküle) in Partien von 10 g und bei Aetherverdünnung addirt, 218 g des krystallisirten Pyrazoltricarbonesters oder 145 g vom Krystallwasser befreite Pyrazoltricarbonsäure (Ver-

---

<sup>1)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 1105.

<sup>2)</sup> Methoden: Bandrowski, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **15**, 2698 und v. Baeyer, ebendasselbst **18**, 676.

seifung durch Kochen mit concentrirter Salzsäure) lieferten. Hieraus gingen endlich 39 g aus Ligroin in langen, farblosen Nadeln krystallisirtes Pyrazol hervor.

In Ergänzung der früheren Mittheilungen über die Eigenschaften der Base<sup>3)</sup> sei angeführt, dass sie bitteren, unangenehmen Geschmack und besonders beim Erwärmen deutlichen Pyridingeruch besitzt. Die sog. Pyrazolreaction Knorr's<sup>4)</sup> zeigt freies Pyrazol nicht; dieselbe ist also nur für am Stickstoff phenylirte Derivate charakteristisch. Weder mit Kaliumbichromat, noch mit Ferrocyankalium entstehen Niederschläge, auch nicht bei Gegenwart von Essigsäure.

#### *Salze mit Säuren.*

Das Pyrazol besitzt nur schwach basische Eigenschaften; die Salze reagiren sauer und dissociiren bereits im Vacuum über Schwefelsäure, so dass beständig Gewichtsabnahme stattfindet. Den Mineralsäuren gegenüber erweist sich Pyrazol als einsäurig; bei allen Salzdarstellungen wurde immer mit Säureüberschuss gearbeitet, immer aber konnte nur ein Aequivalent der Säure an die Base gebunden werden. Nur Oxalsäure macht eine Ausnahme, indem sie zu gleichen Molekülen sich mit Pyrazol vereinigt. Oxalsäure ist aber überhaupt zur Bildung übersaurer Salze geneigt; auch das Oxalat des Glyoxalins besitzt dieselbe Zusammensetzung.

*Hydrochlorat*,  $C_3H_4N_2.HCl$ . Wurde durch Einleiten von trockner Salzsäure in die Aetherlösung der Base in farblosen Nadeln erhalten, die ausserordentlich hygroskopisch sind. Es konnte deshalb kein scharfer Schmelzpunkt erhalten werden; die Substanz erweichte bei  $94^{\circ}$  und schmolz bei  $104^{\circ}$  völlig. Für die Analyse wurde direct in demselben Gefässe, in welchem die Fällung erfolgt war, nach Abgiessen des Aethers im Vacuum über Kalihydrat getrocknet, bis innerhalb gleicher Zeiträume gleiche Gewichtsabnahme (etwa 2 mg in 24 Std.) erfolgte.

<sup>3)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 846, 2165.

<sup>4)</sup> Diese Annalen **238**, 200 Anm.

0,3113 g gaben 0,4280 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_3H_4N_2 \cdot HCl$	
Cl	33,97	34,01

*Nitrat*,  $C_3H_4N_2 \cdot HNO_3$ . Pyrazolnitrat fällt beim Einleiten von sog. gasförmiger salpetriger Säure in die Aetherlösung der Base an Stelle der erwarteten Nitroverbindung aus (Glyoxalin liefert bei gleicher Behandlung ebenfalls das Nitrat). Die erst ölige Abscheidung verwandelt sich bald in weisse Nadelchen; auch aus der Mutterlauge hinterblieb beim Abdestilliren des Aethers noch dieselbe Substanz. Die Krystalle wurden mit Aether gewaschen und im Vacuum bis zur regelmässigen Gewichtsabnahme (etwa 4 mg innerhalb 24 Stunden) getrocknet. Sie schmolzen bei  $148^{\circ}$  zu einer gelbgrünen Flüssigkeit und gaben mit Eisenvitriol und Schwefelsäure deutliche Salpetersäurereaction.

0,0357 g lieferten 10,2 ccm Stickstoff bei  $10^{\circ}$  und 712 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_3H_4N_2 \cdot HNO_3$	
N	32,06	31,98

*Sulfat*,  $(C_3H_4N_2)_2 \cdot H_2SO_4$ . Eine wässrige concentrirte Pyrazolösung wurde mit etwas weniger Schwefelsäure als im Verhältniss  $\frac{1}{2}$  Mol. Säure auf 1 Mol. Base versetzt. Nach dem Eindunsten im Vacuum hinterblieb eine stark sauer reagirende, weisse Krystallmasse, welche aus Alkohol umkrystallisirt und mit Aether gewaschen wurde. Schmelzpunkt  $134^{\circ}$ . Ist in Wasser sehr leicht löslich, wengleich nicht gerade zerfliesslich. Auch hier zeigte sich im Vacuum constante Gewichtsabnahme (etwa 1 mg in 24 Stunden).

0,1754 g gaben 0,1754  $BaSO_4$ .

	Berechnet für	Gefunden
	$C_6H_8N_4 \cdot H_2SO_4$	
$H_2SO_4$	41,88	42,06

Versuche, dieses Pyrazolsulfat durch erneuten Zusatz von Schwefelsäure in ein Salz von der Formel  $C_3H_4N_2 \cdot H_2SO_4$  über-

zuführen, scheiterten; es wurde nur die unveränderte Substanz wiedergewonnen.

*Oxalat*,  $C_3H_4N_2 \cdot C_2H_2O_4$ . Beim Vermischen der Aetherlösungen von wasserfreier Oxalsäure (1 Mol.) und der Base (1 Mol.) fällt dieses Salz als fein pulveriger Niederschlag aus; durch Umkrystallisiren aus Alkohol unter Aetherzusatz wird es in farblosen Nadelchen erhalten. Schmilzt unter völliger Zersetzung bei  $192^\circ$ . Im Vacuum konnte keine Dissociation beobachtet werden.

I. 0,1946 g gaben 0,2677  $CO_2$  und 0,0733  $H_2O$ .

II. 0,2144 g „ 0,2980  $CO_2$  „ 0,0818  $H_2O$ .

	Berechnet für $C_3H_4N_2 \cdot C_2H_2O_4$	Gefunden	
		I.	II.
C	37,97	37,52	37,90
H	3,79	4,18	4,24

Dieselbe Verbindung fiel beim Mengen der Aetherlösungen von 1 Mol. Base und  $\frac{1}{2}$  Mol. Säure aus; es scheint also nur dieses saure Oxalat zu existiren.

*Chloroaurat*,  $C_3H_4N_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$ . Entsteht als eigelber, mikrokrySTALLINISCHER Niederschlag beim Versetzen einer concentrirten Lösung von Pyrazol in Salzsäure mit überschüssigem Goldchlorid. Dissociirt im Vacuum so beträchtlich, dass es für die Analyse nur lufttrocken gemacht werden konnte. Trotzdem wurde ein etwas zu grosser Goldgehalt gefunden.

0,1594 g hinterliessen beim Glühen 0,0774 g Gold.

	Berechnet für $C_3H_4N_2 \cdot Cl \cdot AuCl_3$	Gefunden
Au	48,23	48,56

*Pyrazolpikrat* und *-Chloroplatinat* sind bereits früher beschrieben<sup>5)</sup>.

#### Salze mit Basen.

*Pyrazolnatrium* scheidet sich beim Vermischen concentrirter alkoholischer Lösungen der Base und von Natriumäthylat in sehr geringer Menge als farblos, schleimiger Niederschlag aus.

<sup>5)</sup> loc. cit. und Balbiano, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 1106.

*Pyrazolsilber*,  $C_3H_3N_2Ag$ , durch seine Beständigkeit und Schwerlöslichkeit ausgezeichnet, wurde bereits früher beschrieben (loc. cit.).

*Quecksilberverbindung*,  $C_3H_3N_2.HgCl$ . Entsteht auf Zusatz von Quecksilberchlorid zu wässriger Pyrazollösung und ist in Alkohol wie auch in kochendem Wasser unlöslich, leicht aber in Salzsäure. Zur Darstellung für die Analyse wurde von berechneten Mengen ausgegangen (gleiche Moleküle) und der weisse Niederschlag durch Auskochen mit viel Wasser gereinigt.

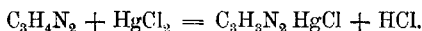
I. 0,2159 g gaben 19,0 ccm Stickgas bei 18,5° und 717,5 mm Druck (0°).

II. 0,0942 g gaben 7,8 ccm Stickgas bei 9° und 715,5 mm Druck (0).

III. 0,3199 g „ (nach Carius) 0,1577 AgCl.

	Berechnet für		Gefunden		
	$C_3H_4N_2.HgCl_2$	$C_3H_3N_2.HgCl$	I.	II.	III.
N	9,26	9,26	9,56	9,36	—
Cl	10,94	11,74	—	—	12,19

Nach diesen analytischen Daten entsteht also die Verbindung nicht durch einfache Anlagerung von Quecksilberchlorid an Pyrazol, sondern es wird ein Säureäquivalent des Metallsalzes ersetzt, ähnlich wie Pyrazolsilber aus Silbernitrat entsteht. Der Vorgang spielt sich nach der Gleichung ab:



In der That konnte beim Versetzen von Pyrazollösung mit weniger als der berechneten Menge Quecksilberchlorid nach dem Abfiltriren des Niederschlages durch Silbernitrat viel Salzsäure nachgewiesen werden. Zur Controle wurde die Quecksilberverbindung selbst mit kochendem Wasser behandelt; im Filtrat gab Silbernitrat keine Fällung.

Ganz analoge Zusammensetzung besitzt z. B. der Niederschlag, welchen Quecksilberchlorid in Osotriazolösungen hervorruft<sup>6)</sup>.

<sup>6)</sup> v. Pechmann, diese Annalen **262**, 322.

*Pyrazol und Jodmethyl.*

Beim Mischen einer Aetherlösung von Pyrazol mit Jodmethyl tritt keine Wärmeentwicklung auf, wie dies bei Glyoxalin beobachtet wurde<sup>7)</sup>. Die Neigung des Pyrazols, ein quaternäres Ammoniumjodid zu bilden, ist überhaupt äusserst gering und konnte ein solches nicht isolirt werden. Man erhält vielmehr entweder, nämlich beim Arbeiten im kochenden Wasserbade, die Base grösstentheils unverändert wieder zurück oder, beim Erhitzen unter Druck auf 120°, in geringer Menge ein am Stickstoff methylylirtes Pyrazol, welches durch seinen starken Pyridingeruch ausgezeichnet ist, und als Hauptproduct das gut krystallisirte Jodmethylat dieses n-Methylpyrazols,  $C_3H_3N_2CH_3.CH_3J$ . Das Halogenalkylat entsteht immer in grösster Menge, selbst wenn man weniger als 2 Moleküle Jodmethyl auf Pyrazol einwirken lässt; dabei zeigt der Rohrinhalt selbstverständlich stark saure Reaction. Ganz ähnlich verhält sich Glyoxalin gegen Halogenalkyl.

n-Methylpyrazol wird natürlich am besten durch Einwirkung gleicher Moleküle Jodmethyl und Pyrazolsilber erhalten, wobei sich Halogensilber abscheidet. Bei einem Ueberschuss von Jodmethyl entsteht auch hier das quaternäre Ammonsalz der methylylirten Base.

*n-Methylpyrazol*,  $C_3H_3N_2.CH_3$ . Erhalten beim Erhitzen molekularer Mengen von Pyrazolsilber und Jodmethyl in Aetherlösung auf 120°. Der Rohrinhalt wird mit Aether ausgezogen; die Base hinterbleibt als schwach gelblich gefärbtes Oel von starkem Pyridingeruch, welches auch in einer Kältemischung nicht erstarrt. Ebenso wenig konnte das Chlorhydrat zum Krystallisiren gebracht werden; es wurde deshalb in das Chloroplatinat übergeführt, welches in kleinen, orangegelben Prismen ausfällt und bei 196—198°, je nach der Schnelligkeit des Erhitzens, unter völliger Zersetzung schmilzt. Für die Analyse,

<sup>7)</sup> Wallach, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **15**, 645.

welche zum Theil leider mit sehr wenig Substanz ausgeführt werden musste, wurde das Salz bei 100° getrocknet.

0,1723 g hinterliessen 0,0582 Platin.

0,0932 g gaben 0,0568 CO<sub>2</sub> und 0,0239 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für	Gefunden
	(C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> .HCl) <sub>3</sub> .PtCl <sub>4</sub>	
Pt	33,90	33,79
C	17,18	16,63
H	2,45	2,84

*Jodmethylat des n-Methylpyrazol*, C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>.CH<sub>3</sub>J. Wird Pyrazol mit der zwei Molekülen entsprechenden Menge Jodmethyl unter Aetherzusatz 5 Stunden auf 120° erhitzt, so scheiden sich im Einschmelzrohre lange Spiesse aus. Beim Umkrystallisiren aus heissem Alkohol erhält man farblose, lichtbeständige Prismen, welche bei 190° schmelzen. Die Jodbestimmung kann durch directes Ausfällen der salpetersäurehaltigen, wässrigen Lösung bewirkt werden.

I. 0,1383 g gaben 0,1376 CO<sub>2</sub> und 0,0515 H<sub>2</sub>O.

II. 0,1918 g „ 21,0 ccm Stickgas bei 9° und 718 mm Druck (0°).

III. 0,0920 g „ 0,0958 Jodsilber.

IV. 0,2674 g „ 0,2790 Jodsilber.

	Berechnet für		Gefunden			
	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> .CH <sub>3</sub> J		I.	II.	III.	IV.
C	60	26,79	27,13	—	—	—
H	9	4,01	4,14	—	—	—
N	28	12,50	—	12,43	—	—
J	127	56,70	—	—	56,27	56,39
	224	100,00				

Der beim Erwärmen dieses Jodmethylates mit Kali auftretende Geruch erinnert einigermaßen an denjenigen, welchen die Jodalkylate der Pyridinbasen bei gleicher Behandlung liefern.

#### *Monobrompyrazol.*

Diese Verbindung entsteht beim Eintragen von Brom in eine wässrige Pyrazollösung. Das Halogen wird unter Zischen absorbiert; erst nach Zufügen von 2 Atomen Brom auf ein

Molekül der Base tritt dauernde Gelbfärbung ein<sup>8)</sup>. Bei starkem Abkühlen scheiden sich aus der Reaktionsflüssigkeit farblose Nadeln ab, welche bei 222,5° schmelzen, beim Umkristallisiren aus kochendem Wasser aber allmählich in einen Körper vom Schmelzpunkt 97° übergehen. Die letztere Verbindung wird direct erhalten, wenn man die ursprüngliche Flüssigkeit mit Kalilauge versetzt; sie scheidet sich zunächst als Oel aus, kommt aber aus kochendem Wasser in glitzernden Blättchen von schwachem Bromoforngeruch und dem Schmelzpunkt 96—97°.<sup>9)</sup> Wie die Analysen bestätigten, ist diese Substanz das erwartete Monobrompyrazol.

0,1282 g gaben 22,0 ccm Stickstoff bei 15° und 720 mm Druck.

0,1458 g lieferten nach Carius 0,1879 AgBr.

	Berechnet für C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> N <sub>2</sub> Br	Gefunden
N	19,04	18,97
Br	54,42	54,84

Der oben erwähnte Körper vom Schmelzpunkt 222,5° ist offenbar als bromwasserstoffsaurer Salz des Monobrompyrazols anzusehen, wie es nach der Reaktionsgleichung entsteht:



In der That konnte der Nachweis, dass der basische Charakter im Monobrompyrazol durchaus nicht verschwunden ist, durch Darstellung eines *salpetersauren Salzes* C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Br.HNO<sub>3</sub> geführt werden. Auffallender Weise ist dieses Nitrat so beständig, dass es sich aus kochendem Wasser umkristallisiren lässt. Schmelzpunkt 184—185° unter Zersetzung. Die Salpetersäure wurde qualitativ nachgewiesen.

0,0895 g gaben 14,6 ccm Stickgas bei 11° und 728 mm Druck (0°).

	Berechnet für C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> N <sub>2</sub> Br.HNO <sub>3</sub>	Gefunden
N	20,00	19,95

<sup>8)</sup> Nicht nach Eintragen von einem Atom Brom, wie es infolge eines Druckfehlers, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 2166 heisst.

<sup>9)</sup> Die frühere Angabe 87—88° ist unrichtig, das damalige Product war unrein.



Auch die Fähigkeit des Pyrazols, Metallsalze zu bilden, ist durch Austausch eines Wasserstoffs gegen Brom nicht verloren gegangen. Setzt man zur wässrigen Lösung des Brompyrazols Ammoniak und dann Silbernitrat zu, so fällt ein weisses, lichtbeständiges *Silbersalz*,  $C_3H_2N_2BrAg$ , aus. Es wurde bei  $70-80^{\circ}$  getrocknet.

I. 0,1886 g gaben nach Carius  $0,1378^{\frac{r}{2}}AgBr$ .

II. 0,1435 g „ „ „  $0,1058 AgBr$ .

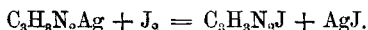
Berechnet für		Gefunden	
$C_3H_2N_2BrAg$		I.	II.
Ag	42,51	41,98	42,36

An welchem Kohlenstoffatom des Pyrazols die Substitution durch Brom eingetreten ist, wurde nicht ermittelt.

Versuche, mehrere Halogenatome in Pyrazol einzuführen, z. B. durch Erhitzen der Chloroformlösung mit 4 Atomen Brom im Einschmelzrohr auf  $150^{\circ}$ , sind ohne Erfolg geblieben.

#### *Monojodpyrazol.*

Bei der Einwirkung von Jod auf Pyrazolsilber wurde an Stelle der erwarteten Verkettung von zwei Pyrazolresten merkwürdiger Weise ein Jodsubstitutionsproduct erhalten, dessen Entstehung offenbar nach der Gleichung verläuft:



Die Bildung des Jodsubstitutionsproductes ist natürlich nur deshalb möglich, weil keine freie Jodwasserstoffsäure auftreten kann. Auf Pyrazol selbst wirkt Jod nicht ein.

Zur Darstellung von Jodpyrazol suspendirt man Pyrazolsilber in Aether und setzt ätherische Jodlösung zu. Es scheidet sich augenblicklich Jodsilber ab und bleibt die Jodfarbe erst nach Eintragen von 2 Atomen auf 1 Mol. Base bestehen. Nachdem das Jodsilber, durch Aufkochen zusammengeballt, abfiltrirt ist, erhält man beim Verdunsten ein eigenthümlich riechendes Oel, das bald erstarrt. Aus Ligroin (Siedepunkt

60—70°) umkrystallisirt, bildet die Verbindung farblose Nadelchen vom Schmelzpunkt 108,5°. Die Analysen stimmten auf Monojodpyrazol.

0,0411 g gaben 5,6 ccm Stickstoff bei 18° und 713 mm Druck (0°).  
0,1936 g „ nach Carius 0,2381 AgJ.

	Berechnet für $C_3H_3N_2J$	Gefunden
N	14,44	14,74
J	65,46	65,55

Die wässrige Lösung des Körpers giebt mit ammoniakalischem Silbernitrat eine farblose Silberverbindung; die Imidogruppe zeigt also noch ihre normale Reaction. Der Ort der Jodsubstitution ist nicht festgestellt.

#### *Nitropyrazol.*

Wird Pyrazol in die fünffache Menge eines Gemisches von einem Theil rauchender Salpetersäure mit zwei Theilen rauchender Schwefelsäure (14 pC. Anhydridgehalt) eingetragen, so fällt nach achtstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade Soda einen farblosen Körper. Nach Verdampfen des Aetherausguges hinterblieb eine Substanz, welche aus heissem Benzol in weissen, flachen Nadeln anschoss. Das Rohproduct zeigte starken Moschusgeruch, der sich jedoch beim Umkrystallisiren verlor und daher einem Nebenproduct zugeschrieben werden muss. Wie eine Stickstoffbestimmung ergab, ist der Körper Mononitropyrazol; die Ausbeute ist eine gute; für den ganzen Versuch wurde nur von 0,3 g Pyrazol ausgegangen. Schmelzpunkt 162°. Verpufft schwach beim Erhitzen auf dem Platinblech.

0,0744 g gaben 24,4 ccm Stickgas bei 9° und 717 mm Druck (0°).

	Berechnet für $C_3H_2N_2O_2$	Gefunden
N	37,17	37,19

Wird dieses Nitropyrazol mit Zinn und Salzsäure versetzt, so ist eine beträchtliche Erwärmung zu beobachten; das

Reductionsproduct konnte indess vorläufig nicht isolirt werden. Nitropyrazol vermag ferner auch eine Silberverbindung zu liefern.

### *Benzoylpyrazol.*

0,5 g Pyrazol wurden in wenig Wasser gelöst und mit der berechneten Menge Natriumhydroxyd und Benzoylchlorid geschüttelt; es trat ziemliche Wärmeentwicklung ein; nach einer halben Stunde war der Chloridgeruch verschwunden. Am Boden des Gefässes schied sich ein wasserhelles, schweres Oel ab, das in Aether aufgenommen mit Soda und Wasser gewaschen wurde. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterblieb es abermals ölig und erstarrte auch in einer Kältemischung nicht. Dagegen trat schon nach kurzer Zeit, wahrscheinlich durch noch anhaftendes Wasser veranlasst, Abscheidung von Benzoësäure (Schmelzpunkt  $121^{\circ}$ ) ein. Erneutes Aufnehmen in Aether, Waschen mit Soda, Trocknen mit Chlorcalcium führten auch zu keinem beständigen Product. Ebensowenig gelang es, zu einem haltbaren Chlorhydrat oder Chloroplatinat zu gelangen; es musste demnach von analytischen Bestimmungen Umgang genommen werden.

*Hydroxylamin* ist ohne Wirkung auf Pyrazol. Die Base wurde in alkoholischer Lösung zehn Stunden lang mit Soda und salzsaurem Hydroxylamin gekocht. Es konnte weder kohlensaures Ammoniak noch Hydrazin, dagegen das unveränderte Pyrazol nachgewiesen werden.

*Hydrirungsversuche*, ausgeführt durch Kochen von Pyrazol mit Natrium und Amylalkohol, scheiterten an der grossen Beständigkeit des Ringes. Das Pyrazol wurde der Hauptmenge nach unverändert wieder zurückgewonnen. Nur spurenweise scheint eine Hydrirung eingetreten zu sein, wie das Auftreten eines sehr intensiven, unangenehm basischen Geruches vermuthen lässt.

---