

Umkristallisiren reinigen lies. Dasselbe krystallisiert aus verdünntem Alkohol in hübschen, meist etwas röthlich gefärbten Nadeln vom Schmelzpunkt 203° (uncorr.).

Seine Analyse bestätigt die Formel $C_{12}H_{12}N_3(C_2H_3O)_2$.

	Berechnet	Gefunden
C	74.33	74.65
H	6.19	6.66.

Durch Verseifen dieses Acetyl-derivates lässt sich das Chlorhydrat der Base in ganz reinem Zustande darstellen. Am Besten erhitzt man mit concentrirter Salzsäure auf 130—150°. Es zeigt sich hier ein bemerkenswerther Unterschied zwischen dem so gewonnenen Salz und dem durch Reduction des Nitrokörpers direct erhaltenen. Während letzteres sich schon an der Luft, noch viel leichter aber unter dem Einfluss oxydirender Agentien zu einem rothen Farbstoff oxydiert, zeigt das reine Produkt diese Erscheinung nicht. Platinchlorid färbt das rohe Chlorhydrat sofort rot, während sich bei Anwendung des reinen Körpers ein in schönen, gelben Nadeln krystallisirendes Platin-doppelsalz darstellen lässt. Dasselbe ist in Wasser, namentlich in heissem, ziemlich leicht löslich und lässt sich daher durch Umkristallisiren reinigen.

Die Krystalle enthalten Wasser, welches sie erst gegen 130° unter Verwitterung völlig verlieren. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{12}H_{12}N_3(HCl)_2PtCl_4$.

	Berechnet	Gefunden
Pt	32.40	32.25.

Biebrich a. Rh. und London, Juli 1879.

349. Wilhelm Suida: Ueber die Einwirkung von Oxalsäure auf Carbazol.

[Der kaiserl. Akademie der Wissenschaft. in Wien vorgelegt am 23. Mai 1879.]
(Eingegangen am 14. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Schmilzt man reines Carbazol in Portionen von 5—10 g mit der zehn- bis zwölffachen Menge Oxalsäure in einer Porzellanschale auf freiem Feuer rasch zusammen, so färbt sich die Schmelze nach dem Entweichen des Krystallwassers der Oxalsäure intensiv blau und die erkaltete Masse zeigt an mit einem Glasstab geriebenen Stellen lebhaften Kupferglanz.

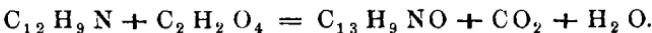
Zur Reinigung des so erhaltenen blauen Körpers zieht man die Schmelze mit heissem Wasser und Benzol aus, löst den Rückstand in heissem Alkohol, filtrirt und destillirt den Alkohol ab.

Das so gereinigte Produkt besitzt eine intensiv blauviolette Farbe, zeigt beim Reiben, wie schon erwähnt, Kupferglanz und besteht aus mikroskopischen Krystallaggregaten.

Der Analyse zufolge kommt diesem Körper die einfachste Formel $C_{13}H_9NO$ zu.

	Berechnet für $C_{13}H_9NO$	Gefunden		
C	80.00 pCt.	79.58	79.64	— pCt.
H	4.61 -	4.45	4.61	— -
N	7.18 -	—	—	7.51 -
O	8.21 -	—	—	— -
	100.00 pCt.			

Seine Entstehung kann am einfachsten nach folgender Gleichung gedacht werden:



Der Körper ist unlöslich in Wasser, Benzol und Petroleumäther dagegen ziemlich leicht mit intensiv blauvioletter Farbe löslich in Alkohol und Eisessig.

Der Körper zeigt saure und basische Eigenschaften. Er löst sich in alkalischen Flüssigkeiten unter Entfärbung, und scheidet sich aus diesen Lösungen auf Zusatz von Säuren wieder ab. Eine derartig behandelte Portion ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

C	80.27 pCt.
H	4.21 - .

Zur Gewinnung der Kaliumverbindung löst man den blauen Körper in Alkohol und setzt alkoholische Kalilauge hinzu. Die entfärbte Flüssigkeit lässt auf Zusatz von Wasser einen gelblichen, amorphen Niederschlag fallen, der rasch filtrirt mit 50 prozentigem Alkohol gewaschen und getrocknet wird. Man muss bei diesen Operationen möglichst rasch verfahren, da sich die Metallverbindungen ungemein leicht zersetzen, wobei die Masse wieder blau wird.

Die Kaliumbestimmungen ergaben folgende Zahlen:

	Berechnet für $C_{13}H_{10}NO_2K$	Gefunden
K	15.57 pCt.	14.90 15.19 pCt.

Die basischen Eigenschaften des blauen Körpers zeigen sich durch die bedeutend leichtere Löslichkeit in den Lösungsmitteln, den Uebergang der Farbe in ein reines Blau nach Zusatz von Säuren und hauptsächlich dadurch, dass die alkoholische, mit Salzsäure versetzte Lösung auf Zusatz von Platinchlorid Niederschläge giebt, die als Verbindungen der salzsäuren Base mit Platinchlorid anzusehen sind. Die Analysen solcher Platinverbindungen von verschiedenen Darstellungen gaben leider keine übereinstimmenden Werthe.

Kalte, concentrirte Schwefelsäure löst den blauen Körper mit rein blauer Farbe auf, doch wird aus dieser Lösung der ursprüngliche Körper auf Zusatz von Wasser nicht mehr ausgeschieden; die Lösung zeigt jedoch noch das eigenthümliche Verhalten gegen Alkalien und Säuren.

Salpetersäure färbt den Körper braun und löst ihn beim Erhitzen mit schön carminrother Farbe. Salpetrigsäureanhydrid in eine Lösung des blauen Körpers in Eisessig eingeleitet, erzeugt einen grünen Niederschlag. Schmelzendes Kali verändert den Körper nicht, indem der entfärbte Körper auf Zusatz von Säuren wieder blau wird. Beim Erhitzen für sich verkohlt der blaue Körper ohne zu schmelzen, und es tritt dabei der Geruch nach Carbazol auf.

Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid erhält man ein in allen Lösungsmitteln unlösliches, grau gefärbtes Acetyl derivat, das nach mehrmaligem Ausziehen mit kochendem Alkohol und Eisessig bei der Analyse folgende Zahlen ergab:

Ber. f. $C_{13}H_8(C_2H_3O)NO$		Gefunden
C	75.95 pCt.	76.67 pCt.
H	4.64 -	4.48 -

Durch Eintragen des blauen Körpers in am Wasserbade erwärmte Salpetersäure (spec. Gew. 1.45) und Eingießen der so erhaltenen carminrothen Lösung in Wasser erhält man ein Gemenge von zwei Nitrokörpern als flockigen, braunrothen Niederschlag. Alkohol und Eisessig nimmt daraus einen hellgelb gefärbten, amorphen Nitrokörper auf, dessen Stickstoffgehalt einer Formel $C_{13}H_7(NO_2)_4NO_2$ entspricht.

Berechnet	Gefunden
N 17.81 pCt.	18.28 pCt.

Der Rückstand stellt nach Extraction des eben erwähnten Körpers ein amorphes, braungelbes Pulver dar, das sich in Wasser, Alkohol, Aether etc. nicht löst, dagegen sich vollständig, wenngleich schwer, in alkoholischer Kalilauge löst und aus dieser Lösung auf Zusatz von Säuren in braungelben Flocken ausgeschieden wird. Die Analysen führten zur Formel $C_{13}H_9N_3O_6$.

Berechnet	Gefunden
C 51.49 pCt.	51.97 51.41 — — pCt.
H 2.97 -	3.18 3.20 — — -
N 13.86 -	— — 16.67 15.80 -

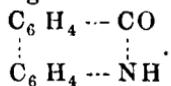
Demnach ist dieser Körper als ein Binitroderivat zu betrachten.

Lässt man Brom in eine Lösung des blauen Körpers in Eisessig eintropfen, so fällt ein blaues Bromderivat aus, das, sowie die früher erwähnten Derivate, sich durch seine Unlöslichkeit auszeichnet. Die hieron gemachten Brombestimmungen lieferten wohl keine scharfen Zahlen, doch geben sie Aufschluss über die Anzahl der in das Molekül eingetretenen Bromatome. Den folgenden Analysen zufolge ist dieser Körper als ein Tribromderivat aufzufassen.

Berechnet für	Gefunden
$C_{13}H_6Br_3NO$	$C_{13}H_8Br_3NO_2$
Br 55.55 53.33 pCt.	52.20 54.39 pCt.

Der durch Einwirkung von Oxalsäure auf Carbazol entstehende blaue Körper ist sonach seiner Bildungsweise zufolge, als auch nach

seinem Verhalten gegen Säuren und Alkalien, als ein inneres Anhydrid einer Orthoamidophenylbenzoësäure aufzufassen, und dürfte seine Zusammensetzung in folgender Formel Ausdruck finden:



Die bei der Einwirkung von Basen resultirenden Verbindungen, ferner die Brom- und Nitroderivate entstehen unter gleichzeitiger Aufnahme von Wasser und Lösung der Anhydridbindung; es würde also beispielsweise der früher beschriebenen Kaliumverbindung folgende Formel zukommen.



Für das bemerkenswerthe Verhalten bei Abscheidung des blauen Körpers aus seinen Metallverbindungen (wobei Anhydridbildung erfolgt), hat man ein Analogon in der Isatinsäure, welche bei der Abscheidung aus ihren Salzen sich sofort in Isatin verwandelt.

Wien, Laboratorium des Prof. E. Ludwig.

350. F. Flawitzky: Ueber Hydratation der Terpene.

Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 14. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor kurzer Zeit habe ich über die Darstellung des Terpinhydrats vermittelst Schwefelsäure und Salzsäure berichtet¹). Hieran anschliessend kann ich jetzt mittheilen, dass bei correspondirenden Bedingungen das Terpinhydrat sich auch bei Einwirkung von Jodwasserstoff und Phosphorsäure bildet. Versuche, dieselbe Reaction mittelst Essigsäure und Oxalsäure zu Stande zu bringen, blieben erfolglos.

Bei Bereitung des Terpinhydrats mit Hülfe von Schwefelsäure ist die Ausbeute desto besser, je mehr das Terpentinöl sich in alkoholischer Schwefelsäure löst. Die Mischung von 1 Th. französischem Terpentinöl ($\alpha_D = -30^\circ$) mit 1 Th. 90 prozentigem Alkohol und $\frac{1}{2}$ Th. Schwefelsäure (spec. Gew. 1.64) bleibt nach dem Umschütteln am ersten Tage unverändert; nach 10 Tagen aber löst sich mehr als die Hälfte des Terpentinöls auf. Diese Lösung scheidet, mit wenig Wasser vermischt, eine leichte Schicht aus, welche nach dem Ausgessen in eine flache Schale sich nach wenigen Tagen in einen Krystallbrei verwandelt. Aus der leichten Schicht erhält man nach dem Auswaschen mit Wasser, Destilliren mit Wasserdampf und Fraktioniren eine Verbindung $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$, welche bei circa 215° siedet, optisch aktiv ist, und einen angenehmen Geruch und stark brennenden Ge-

¹) Diese Berichte XII, 1022.