

unterbleibt natürlich die Fortführung dieser Versuche; nur eine eigenthümlich verlaufende Zersetzung der Diazoverbindung des Disulfürs durch Kochen mit Wasser, bei welcher ein mit Wasserdampf leicht flüchtiger, dem Orthonitrophenol ähnlich riechender, aber in Alkali unlöslicher Körper entsteht, gedenke ich näher zu verfolgen. Die Untersuchung des α -Amidonaphtylmercaptans beabsichtige ich, nach den eingangs dieser Mittheilung bezeichneten Richtungen fortzusetzen.

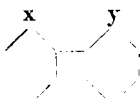
Göttingen. Universitäts-Laboratorium, 15. Juni 1887.

402. Eug. Bamberger und Rud. Müller: Ueber das sogenannte Carbonylcarbazon (Carbazolblau).

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 17. Juni.)

Der Eine von uns hob in Gemeinschaft mit M. Philip¹⁾ kürzlich hervor, dass den Diphenylderivaten der Stellung



ebensowohl der Charakter von Orthokörpern eigenthümlich zu sein scheine, wie den in gewissem Sinne analog gebauten Periabkömmlingen des Naphtalins



Diese — lediglich aus einer Betrachtung über die chemische Natur der Diphenssäure hervorgegangene — Behauptung forderte zur Umschau auf dem Gebiet der Diphenyllitteratur auf, durch deren Studium man unter Beibringung weiterer Beispiele jenem Satz einen sichereren Boden zu geben hoffte.

In der That wurde unter den Derivaten des Diphenyls ein Körper entdeckt, der den gewünschten Bedingungen genügte und in dessen Eigenschaften ein willkommener Beweis für die Orthofunctionen der »Diphenssäurestellung« zu begrüssn war. W. Suida²⁾ erhielt durch

¹⁾ Diese Berichte XX, 240.

²⁾ Diese Berichte XII, 1403.

Erhitzen von Carbazol mit Oxalsäure einen blauen, beim Reiben mit einem Glasstab Kupferglanz annehmenden Körper $C_{13}H_9NO$ von gleichzeitig basischer und saurer Natur, welcher mit Alkalien gelbliche Salze von der Formel $C_{13}H_{10}NO_2Me$ bildete und durch Säuren aus denselben leicht regeneriert wurde. Dieses Verhalten — zugleich auch seine Entstehung aus Carbazol und Oxalsäure — veranlassten den genannten Chemiker, ihn als das innere Anhydrid einer »Orthoamidodiphenylbenzoesäure«



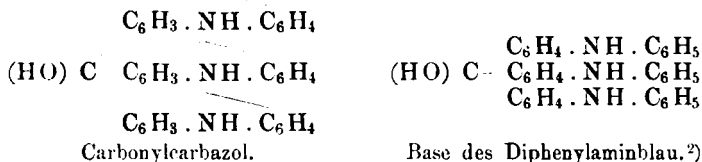
zu betrachten, deren gelblich gefärbte Salze durch Säurezusatz spontan das indigblaue innere Anhydrid



liefern, welches in Beilstein's Handbuch¹⁾ mit dem Namen »Carbonylcarbazol« belegt wurde.

Die chemischen und besonders auch die physikalischen Eigenschaften erweckten uns jedoch Zweifel an der von Suida aufgestellten Constitutionsformel und veranlassten uns zu einer revidirenden Untersuchung, deren Ergebniss entscheiden sollte, ob der aus Oxalsäure und Carbazol entstehende Körper in der That zur Begründung des anfangs erwähnten Satzes herangezogen werden durfte.

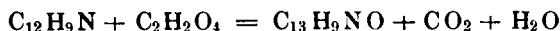
Auf Grund dieser Untersuchung — bei welcher wir übrigens Gelegenheit hatten, sämtliche Angaben Suida's ausser den Zahlen der Kohlenstoffbestimmung bestätigt zu finden — ist das Carbonylcarbazol der Classe der Triphenylmethanfarbstoffe einzufügen. Es bildet sich in gleicher Weise aus Oxalsäure und Carbazol wie sich Diphenylaminblau aus Oxalsäure und Diphenylamin bildet:



¹⁾ I. Aufl., pag. 1236.

²⁾ Diese Formel wird wohl — obgleich unseres Wissens nie analytisch begründet — von allen Chemikern angenommen.

Die vom Entdecker gegebene Bildungsgleichung:



ist daher durch die folgende zu ersetzen:



Suida's analytische Werthe weichen beim Kohlenstoff um nahezu vier und ein halbes Procent von denjenigen ab, welche die Formel $\text{C}_{37}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}$ verlangt, wahrscheinlich ist die Differenz auf mangelhafte Reinheit des benutzten Analysenmaterials, zum Theil wohl auch auf die ungewöhnliche Schwerverbrennlichkeit der Substanz zurückzuführen.

Suida's Körper war durch Zusammenschmelzen von Carbazol mit der zehn- bis zwölffachen Menge Oxalsäure in einer Porzellanschale, Extraction der erkalteten Schmelze mit heissem Wasser und Benzol, Auflösen des Rückstandes in warmem Alkohol, Filtriren und Abdunstung des Lösungsmittels bereitet.

Wir verfahren in gleicher Weise, doch verwendeten wir die Oxalsäure in wasserfreiem Zustande; dadurch wird die — auch dann freilich noch recht spärliche — Ausbeute erhöht und das äusserst lästige Entweichen von Carbazoldämpfen eingeschränkt. Die Reactionsmasse beginnt sich bei circa 150° grün zu färben, indem reichliche Mengen von Oxalsäure fortgehen, bläht sich stark auf, um bei ungefähr 200° wieder zusammenzusintern; die Farbe geht dabei von Grün durch Grünblau in Violett über.

Die Schmelze wurde nach Suida's Vorgang behandelt, nur mit dem Unterschied, dass wir den Rückstand der alkoholischen Lösung abermals mit heissem Alkohol aufnahmen, filtrirten, den Alkohol abdestillirten und diese Operation mehrere Male wiederholten; dadurch erreichten wir die Trennung des Carbonylcarbazols von einem in Alkohol sehr viel schwerer löslichen Nebenproduct, dessen Bildung derjenigen des Hauptproducts stets parallel lief und dessen Menge von der Temperatur und dem Tempo des Erhitzens abhängig zu sein scheint; wir haben dasselbe — weil ausserhalb des Zwecks unserer Untersuchung liegend — nicht weiter untersucht.

Das so geeinigte Product — die Extraction mit kochendem Benzol, worin es übrigens etwas löslich ist, muss ebenfalls zum Zweck der vollständigen Entfernung unveränderten Carbazols des öfteren wiederholt werden — wurde in heissem Alkohol aufgenommen, mit etwas concentrirter Salzsäure versetzt und in viel Wasser gegossen, die dadurch ausgeschiedenen, voluminösen blauen Flocken sorgfältig mit kochendem Wasser — auch darin ist Carbonylcarbazol nicht ganz unlöslich — ausgewaschen und nach dem Trocknen bei 120° analysirt.

0.1373 gaben 0.4165 g Kohlensäure und 0.0690 g Wasser.

Berechnet für $C_{27}H_{25}N_3O$	Bamberger u. Müller	Gefunden Suida			Berechnet für Suida's Formel $C_{13}H_9NO$
		I.	II.	III.	
C 84.24	82.7	79.58	79.64	80.27	C 80.00 pCt.
H 4.74	5.57	4.45	4.61	4.21	H 4.61 »
N 7.97	—	7.51	—	—	N 7.18 »

Bei der grossen Schwierigkeit der Reindarstellung der Substanz und der enormen Schwerverbrennlichkeit durfte man sich mit approximativen Procentzahlen begnügen; um so mehr, als für die Beurtheilung der chemischen Natur des Carbonylcarbazols vor allem sein Reactionsverhalten entscheidend war.

Schon die von Suida mitgetheilte Beobachtung, dass es von alkoholischem Kali entfärbt wird und durch Säurezusatz seine blaue Farbe zurückerhält, deutet auf seine Zugehörigkeit zur Gruppe der Triphenylmethanfarbstoffe. Die blaue Farbe der freien Base ist nach unserer Ansicht nur oberflächlich und durch schwer zu entfernende Verunreinigungen verursacht; daher ist sie in der alkoholischen Lösung äusserst schwach, tritt dagegen auf Zusatz von Mineralsäure sofort intensiv hervor. Versetzt man aber die alkoholische Lösung mit schwefliger Säure, so tritt auf nachherigen Salzsäurezusatz keine Blaufärbung ein. Dieser Farbumschlag beruht jedenfalls auf gleicher Ursache wie der Uebergang der ungefärbten (jedoch meist durch Anwesenheit von Fremdkörpern rothen) Rosanilinbase in ihre gefärbten Salze. Das freie Carbonylcarbazol verwandelt sich unter dem wasserentziehenden Einfluss der Säure in sein tiefblaues Salz unter Bildung der den Farbcharakter bedingenden Kohlenstoffstickstoffbindung; die alkoholische Salzlösung lässt aber auf Wasserzusatz die freie, mit nur schwach basischen Eigenschaften ausgestattete Basis fallen. Die Basicitätsunterschiede zwischen dem Carbonylcarbazol und dem Diphenylaminblau entsprechen eben — wie es sich aus der Analogie der Formeln ergibt — denjenigen zwischen Carbazol und Diphenylamin.

Einen weiteren Beweis für die Berechtigung unserer Auffassung¹⁾ haben wir durch Darstellung der Leukobase erbracht. Die alkoholische, zweckmässig mit etwas Eisessig versetzte Lösung des Carbonylcarbazols wird beim Erwärmen mit Zinkstaub und Salzsäure entfärbt; filtrirt man in verdünnte Natronlauge, so scheidet sich die Leukobase in weissen Flocken ab, deren ätherische, prachtvoll blauviolett fluorescirende Lösung beim Verdunsten über Schwefelsäure mattglänzende, mikroskopische Nadelchen absetzt. Durch die üblichen Oxydationsmittel (Bleisuperoxyd, Braunstein, Chloranil) werden sie in saurer Lösung leicht in den blauen Farbstoff zurückverwandelt.

¹⁾ Nach einer Privatmittheilung stimmt Hr. Suida mit dieser Auffassung der Constitution des Carbonylcarbazols überein. Bamberger.

Es mag noch hervorgehoben werden, dass gerade wie Diphenylaminblau beim Erhitzen Diphenylamin, so Carbonylcarbazon unter gleichen Umständen Carbazol liefert, welches — von Suida bereits am Geruch erkannt — von uns in Substanz isolirt und identificirt wurde. Auch bei der Zinkstaubdestillation entsteht Carbazol.

Die in so vielen Punkten hervortretende Analogie des Carbonylcarbazon's mit dem Diphenylaminblau lud begreiflicherweise zu Versuchen ein, auch andere synthetische Methoden, welche zum Diphenylaminblau führen, auf das Carbazol zu übertragen und in der That ging aus der mit Sechsfach-Chlorkohlenstoff ausgeführten Schmelze ein Farbstoff hervor, welcher sich — obwohl von sehr viel rötherer Nuance — durch seine in allen Punkten mit dem Carbonylcarbazon übereinstimmenden Reactionen als naher Verwandter desselben zu erkennen gab.

Nach dem Mitgetheilten ist es wohl berechtigt, die von Beilstein gewählte Bezeichnung »Carbonylcarbazon« zu verlassen und durch die passendere »Carbazolblau« zu ersetzen, welche die Analogie mit dem Diphenylaminblau auszudrücken geeignet ist.

403. Christian Göttig: Notiz zur Krystallisation der Alkalien aus Alkohol.

(Eingegangen am 17. Juni.)

Im Verlaufe weiterer Krystallisationsversuche¹⁾ mit verschiedenen alkoholischen Lösungen hat sich gezeigt, dass einige Stoffe bei der krystallinischen Abscheidung aus wasserhaltigem Alkohol ganz oder theilweise anstatt des Krystallwassers Krystallalkohol aufnehmen, ein Verhalten, das ich bisher bei den Alkalien mit Rücksicht auf deren grosse Affinität zum Wasser für ausgeschlossen hielt. Ich habe jedoch constatiren müssen, dass die durch Erhitzung der aus Alkohol krystallisirenden Aetzkali- und Aetznatronverbindungen isolirbare Flüssigkeit wenigstens theilweise aus Alkohol besteht, welchen ich durch fractionirte Destillation des condensirten Destillats annähernd rein erhielt. Hiernach war ich noch nicht berechtigt, aus den Resultaten der Kalium- und Natriumbestimmungen die chemischen Formeln zu folgern, und muss mir vorbehalten, die aufgestellten Formeln nach weiterer Untersuchung der erwähnten Verbindungen zu ändern.

Die Bewegungserscheinungen, welche sich bei Berührung der bisher beschriebenen Krystalle mit Wasser auf dessen Oberfläche zeigen, scheinen mit deren Gehalt an Alkohol in nahem Zusammenhang

¹⁾ Diese Berichte XX. 1094.