

335. J. Bechhold: Ueber Carbazoldisulfosäure.

(Eingegangen am 5. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Es lag zu Beginn der Untersuchung der Wunsch vor, charakterisirbare Oxydationsproducte des Carbazols resp. seiner Sulfosäuren zu erhalten. — Dies gelang mir nicht, doch zeigte sich im Laufe der Arbeit ein Weg eine einheitliche Carbazoldisulfosäure aus dem Gemenge, das man bisher als Carbazoldisulfosäure bezeichnete, zu isoliren.

Es gelang dies durch Oxydation der rohen Disulfosäure mit Kaliumpermanganat. Sämmtliche andern Körper werden wegoxydirt, mit Ausnahme einer scharf charakterisirten Disulfosäure.

Graebe und Glaser¹⁾ geben an, dass sie durch Erwärmen von Carbazol mit Schwefelsäure die Disulfosäure erhielten. Nähere Angaben über diesen Körper habe ich nicht gefunden.

So theile ich denn in Folgendem meine Erfahrungen mit:

Rohe Carbazoldisulfosäure.

Carbazol wurde mit Schwefelsäure von 1.84 spec. Gewicht versetzt, kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt und die syrupartige Masse in Wasser gegossen, worin sie sich löst. Die dunkelbraune Flüssigkeit wurde mit kohlensaurem Baryum neutralisirt und die so erhaltene Lösung des sulfosauren Baryums eingedunstet. — Es bildet eine braune Gallerte, die in Wasser sehr leicht, in Alkohol fast nicht löslich ist. Man kann das Salz nahezu weiss erhalten, indem man die wässrige Lösung wiederholt mit Alkohol fällt.

Durch Zusatz von Schwefelsäure zur Lösung des Baryumsalzes gewinnt man die rohe Sulfosäure, die ebenfalls in Alkohol fast unlöslich ist. Aus der wässrigen Lösung fällt Alkohol sie in Form einer Gallerte, die nicht unähnlich der Kieselsäuregallerte ist, welche man durch Zusatz von Salzsäure zu Wasserglaslösung bekommt.

Die Säure wird von Chromsäure selbst in der Wärme nicht verändert, ebensowenig von Eisenchlorid und rothem Blutlaugensalz, wohl aber von Kaliumpermanganat.

Weder das Baryumsalz noch die freie Säure war in krystallisirtem Zustand zu erhalten. Auch war es nicht möglich andere Salze krystallisirt darzustellen; sie sind sämmtlich in Wasser äusserst leicht löslich.

Erhitzt man 1 Mol. der rohen Säure mit 2 Mol. Resorcin im Paraffinbad bis circa 200^o, so zerfliesst die Masse, es tritt Dampf-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 163, 347.

entwicklung ein und nach einiger Zeit wird sie wieder fest. Man unterbricht nun das Erhitzen, zerkleinert den Kuchen und löst ihn in Ammoniak, filtrirt von dem ungelösten Harz und fällt mit Salzsäure wieder aus. Man erhält so einen Farbstoff, der in trockenem Zustand ein braunes Pulver bildet. In heissem Wasser ist er wenig mit gelber Farbe löslich; in Alkalien löst er sich mit tief kirschrother Farbe. Die stark verdünnte Lösung zeigt bei auffallendem Licht grüne Fluorescenz. Er hat viel Aehnlichkeit mit dem von E. Fischer ¹⁾ auf analoge Weise aus der Phenanthrendisulfosäure hergestellten Farbstoff.

Abgesehen davon, dass die Wahrscheinlichkeit vorliegt, dass jene rohe Sulfosäure ein Gemisch verschiedener Isomerer ist, ergab auch die Analyse des durch wiederholtes Fällen gereinigten und bei 110^o getrockneten Baryumsalzes, dass neben der Disulfosäure noch ein anderer Körper (Monosulfosäure) entstanden ist.

Die Analyse ergab:

Berechnet		Gefunden	
für C ₁₂ H ₇ NS ₂ O ₆ Ba	für C ₂₄ H ₁₆ N ₂ S ₂ O ₆ Ba	I.	II.
Ba	29.65	24.81	25.08 pCt.

Carbazoldisulfosaures Kalium, C₁₂H₆NH(SO₃K)₂.

Die rohe Carbazoldisulfosäure wurde in Wasser gelöst und langsam unter Umschütteln mit einer 3 procentigen Kaliumpermanganatlösung versetzt, bis diese nicht mehr entfärbt wurde und, was gleichzeitig eintrat, die Flüssigkeit neutral reagirte. Aus dem Filtrat schied sich nach dem Eindunsten ein schön krystallinisches, bräunliches Salz aus, das durch häufiges Umkrystallisiren heller wurde, doch immer eine gelbliche Farbe behielt, die auch durch Kochen mit Thierkohle nicht entfernt werden konnte. Unter dem Mikroskop sieht man lauter gleichartige kubische Krystalle.

Es ist das Kalisalz einer Carbazoldisulfosäure.

Die Analyse ergab:

Ber. für C ₁₂ H ₇ NS ₂ O ₆ K ₂		Gefunden	
H	1.74	1.72	1.81 pCt.
S	15.88	—	16.56 »
K	19.36	—	19.33 »

Der Kohlenstoffgehalt variirte bei den verschiedenen Analysen und ergab immer viel zu wenig, trotzdem bei Gegenwart von Kaliumbichromat verbrannt war.

Die Mutterlauge vom Kalisalz enthält schmierige Massen.

¹⁾ Diese Berichte XIII, 317.

Die freie Säure lässt sich aus dem Kalisalz sowohl durch Kieselfluorwasserstoffsäure als auch durch Platinchlorid isoliren.

Im ersteren Fall versetzt man die concentrirte Lösung des Kalisalzes mit Kieselfluorwasserstoffsäure, fügt etwas Alkohol hinzu, lässt den Niederschlag einige Tage stehen und filtrirt dann. Es empfiehlt sich, bleierne Gefässe anzuwenden.

Nach dem anderen Verfahren versetzt man mit Platinchlorid, darauf mit etwas Alkohol und lässt einen Tag stehen, dann filtrirt man ab und leitet in die erwärmte Lösung Schwefelwasserstoff, bis nichts mehr ausfällt.

Nach beiden Methoden erhält man aus dem Filtrat eine prächtig in weissen seideglänzenden Nadeln krystallisirende Carbazoldisulfosäure, $C_{12}H_6NH(SO_3H)_2$.

Sie schmilzt nicht, sondern verkohlt bei höherer Temperatur.

Erhitzt man das Kalisalz mit mässig concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohr einige Stunden auf 200° , so wird die Sulfo-Gruppe glatt abgespalten und man erhält wieder reines Carbazol, wie sich durch den Schmelzpunkt, das Pikrinsäuredoppelsalz und die übrigen charakteristischen Reactionen nachweisen lässt.

Die Analyse ergab:

	Ber. für $C_{12}H_9N$	Gefunden
C	86.23	85.80 pCt.
H	5.39	5.25 »
N	8.39	8.73 »

Frankfurt a/M. im Juli 1890.

336. Mejer Wildermann: Der Verlauf der Siedetemperaturcurven der Körper ist eine Function ihrer chemischen Natur.

(Eingegangen am 7. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In der Zeitschrift für physikalische Chemie (Band V, Heft 4) erschien eine Arbeit von Guldberg »über die Gesetze der Molecularvolumina und der Siedepunkte«, wo unter anderem auch der Zusammenhang zwischen Siedetemperatur und Druck behandelt wird. Auf S. 380 schreibt Guldberg: »das wahre Gesetz der Siedepunkte liegt einfach