

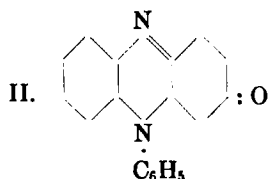
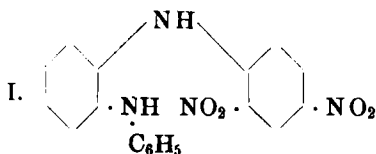
Mittheilungen.

324. F. Kehrman und H. Bürgin:

Synthese des Aposafranons.

(Eingegangen am. 4. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.)

Vor mehreren Jahren ¹⁾ hat der Eine von uns mitgetheilt, dass das Dinitrophenyl-*o*-aminodiphenylamin (I)



mit Benzil erhitzt eine rothe Schmelze giebt, welche, mit verdünnter Salzsäure ausgekocht, ein in rothbraunen Nadeln krystallisirendes Chlorhydrat liefert.

Das kürzlich neu aufgenommene Studium dieser Reaction hat nun zu dem überraschenden Resultat geführt, dass das Benzil an der Bildung des rothen Körpers nicht theilhaft ist, sondern nur als Lösungsmittel dient, und dass dieser mit dem kürzlich ²⁾ aus Aposafratin erhaltenen Aposafranon (II) identisch ist.

1 g Dinitrophenyl-*o*-aminodiphenylamin wurde mit 20 g Benzoëssäure in einem Kölbchen bis zum Sieden erhitzt. Die anfangs rothbraune Lösung färbte sich langsam carminroth, indem Stickstoffoxyde entwichen und an der Luft rothe Dämpfe bildeten. Nach 5 Minuten war die Umwandlung beendet. Die erstarrte und gepulverte Masse wurde mit verdünntem Ammoniak zum Sieden erhitzt, abgekühlt, filtrirt, mit Wasser gewaschen und der Niederschlag mit siedendem Alkohol von 50 pCt. ausgezogen, welcher das Aposafranon mit fuchsinrother Farbe auflöst, während geringe Mengen eines unlöslichen violetten Körpers zurückbleiben. Das Filtrat schied nach dem Einengen und Erkalten das Aposafranon in grünglänzenden Nadeln aus, welche gleichzeitig mit einem aus Aposafratin dargestellten Präparat scharf bei 248—249° schmolzen.

Auch in allen übrigen Eigenschaften stimmten beide Producte völlig überein, so dass an ihrer Identität nicht gezweifelt werden kann.

Es braucht wohl kaum hervorgehoben zu werden, dass diese Synthese des Aposafranons einen directen Beweis für die symmetrische Phenosafratin-Formel in sich schliesst, jedoch soll die Theorie dieser Reaction bei anderer Gelegenheit erörtert werden.

¹⁾ Kehrman und Messinger, Journ. prakt. Chem. [2] 46, 572.

²⁾ Jaubert, diese Berichte 28, 275; Kehrman, diese Berichte 28, 1716.

Was die Eigenschaften des Aposafranons betrifft, so ist dasselbe eine ausgeprägte, wenn auch schwache Base, welche sich in verdünnten Mineralsäuren mit rothgelber Farbe zu gut krystallisirenden Salzen löst.

Aus einer solchen Lösung in kalter verdünnter Salzsäure fällt auf Zusatz von mehr Säure leicht das Chlorhydrat in rothbraunen glänzenden Krystallen, welche sehr dem Chlorür des Acetylposafranins ähneln, jedoch durch viel Wasser hydrolysiert werden.

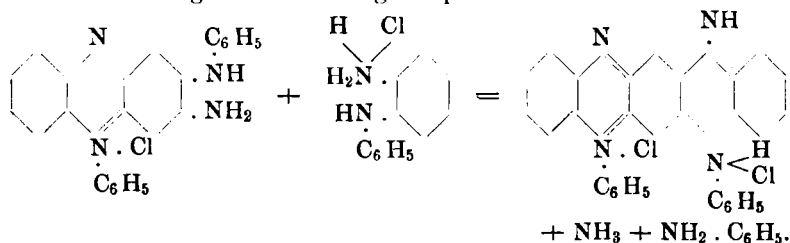
Mit Essigsäure bildet Aposafranon kein Salz. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist in dünnen Schichten grün, in dicken purpurroth gefärbt.

Meine früher ¹⁾ gemachte Angabe, dass Aposafranon ²⁾ aus Aposafranin durch kurzes Erwärmen mit verdünnter Natronlauge (und zwar recht glatt) entstehe, halte ich auf Grund quantitativer Versuche, welche Hr. Schaposchnikoff inzwischen auf meine Veranlassung ausgeführt hat, gegenüber den HHrn. Fischer und Hepp mit aller Entschiedenheit aufrecht. Die gegentheilige Behauptung ³⁾ der genannten Forscher vermag ich mir nicht zu erklären. F. K.

325. F. Kehrman und H. Bürgin: Ueber ein mit Diphenylfluorindindichlorhydrat isomeres Azoniumchlorid.

(Eingegangen am 4. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.)

Schmilzt man das Chlorid des rothen Oxydationsproductes des Orthoaminodiphenylamins mit dem Chlorhydrat dieser letzteren Base und mit Benzoësäure zusammen, so entsteht neben wenig Diphenylfluorindindichlorhydrat als Hauptproduct ein damit isomeres Chlorid von den Eigenschaften eines Azoniumchlorids, dessen Bildung vermuthlich der folgenden Gleichung entspricht.



¹⁾ Diese Berichte 28, 1716.

²⁾ Damals von mir »Benzolindon« genannt, weil ich den Körper für identisch mit dem Fischer-Hepp'schen Benzolindon hielt, und mir die Unrichtigkeit der von diesen Chemikern ihrem sogen. Benzolindon gegebenen Formel noch nicht bekannt war.

³⁾ Diese Berichte 28, 2286. Anmerkung 2.