

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 Acetylaposafranins ähneln, jedoch durch viel Wasser hydrolysiert werden.

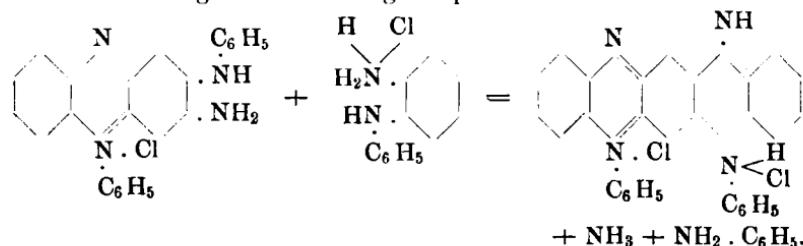
Mit Essigsäure bildet Aposafranon kein Salz. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist in dünnen Schichten grün, in dicken purpurroth gefärbt.

Meine früher¹⁾ gemachte Angabe, dass Aposafranon²⁾ 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 Hrn. Fischer und Hepp mit aller Entschiedenheit aufrecht. Die gegentheilige Behauptung³⁾ der genannten Forscher vermag ich mir nicht zu erklären. F. K.

325. F. Kehrmann 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 vermutlich 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.

Die neue Verbindung wurde nach folgendem Verfahren in grösserer Menge gewonnen.

3.5 g Oxydationsproduct, 3.8 g Phenyl-*o*-phenylen-diamin, beide als Chloride, und 75 g Benzoësäure wurden auf 260° erhitzt, die blau gewordene Schmelze in soviel siedendem Alkohol gelöst, dass beim Erkalten die Benzoësäure nicht auskristallisierte, mit 5 ccm 20 prozentiger Salzsäure versetzt und 12 Stunden bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Die ausgeschiedenen metallisch-grünen Nadeln, welchen einige kupferglänzende Krystalle von Diphenylfluorindindichlorhydrat beigemengt waren, wurden nach zweimaligem Umkristallisiren aus der eben ausreichenden Menge siedenden Alkohols rein erhalten und zur Analyse bei 110° getrocknet. Die Ausbeute betrug etwa 2.5 g.

Analyse: Ber. für C₃₀H₂₂N₄Cl₂.

Procente: C 70.72, H 4.82, N 11.00, Cl 13.94.

Gef. » 70.45, » 4.41, » 11.13, » 13.48.

Das neue Chlorid besitzt demnach dieselbe prozentische Zusammensetzung, wie das kürzlich¹⁾ beschriebene Chlorhydrat des Diphenylfluorindins, jedoch ganz andere Eigenschaften. Es löst sich in Wasser, besonders in siedendem, ohne Hydrolyse, leicht mit prächtig blauer Farbe, ebenso in Alkohol. Diese Lösungen zeigen keine Fluoreszenz. Auf Zusatz von Ammoniak oder fixen Alkalien fällt die entsprechende Base als blaugrüner, fein krySTALLINISCHER, in Wasser unlöslicher Niederschlag.

Indem wir uns die ausführliche Untersuchung dieser interessanten Verbindung vorbehalten, möchten wir in Bezug auf eine im letzten Heft dieser Berichte²⁾ erschienene Mittheilung von Fischer und Dischinger bemerken, dass wir die Bildung von Monophenylfluorindin aus Anilinoaposafranin und Orthophenylen-diamin ebenfalls festgestellt haben, und dass uns ein nochmaliges Studium der Oxydation des *o*-Aminodiphenylamins ebenfalls die völlige Identität des betreffenden Oxydationsproductes mit Anilinoaposafranin ergeben hat. Die frühere Angabe³⁾, dass dieses Oxydationsproduct scharf bei 189—190° schmelze, hat sich bei nochmaliger Controlle als vollständig richtig erwiesen, denn auch vollkommen reines Anilinoaposafranin, aus Aposafranin hergestellt, zeigt denselben Schmelzpunkt 189—190°, wie wir uns wiederholt überzeugt haben.

Man beobachtet jedoch diesen Schmelzpunkt scharf nur bei raschem Erhitzen, während im umgekehrten Fall beide Präparate bei 188° sintern und erst gegen 204° vollkommen geschmolzen sind, indem gleichzeitig eine sich durch Aufsteigen der Flüssigkeit im Schmelzröhren bemerklich machende Zersetzung beginnt.

¹⁾ Diese Berichte 29, 1251.

²⁾ Diese Berichte 29, 1602.

³⁾ Diese Berichte 28, 1715.

Auf die Bemerkung¹⁾ der Herren Fischer und Hepp, dass es nicht nöthig sei, die Temperatur von 250° zur Darstellung der Fluorindine anzuwenden, erwidern wir, dass diese Temperatur allerdings nöthig ist, wenn man die Darstellung durch Erhitzen im offenen Gefäss mit Benzoësäure als Lösungsmittel bewirkt, wie wir es beschrieben haben. Dass man niedrigere Temperaturen anwenden kann, falls man, wie es die genannten Forscher thun, unter hohem Druck in zugeschmolzenen Röhren operirt, bezweifeln wir keineswegs. Wir haben ferner²⁾ nicht behauptet, dass es unmöglich sei, Monophenylfluorindin unverändert aus Benzoäther umzukristallisiren, sondern nur, dass uns dieses nicht gelungen sei, was unserer Meinung nach nicht dasselbe ist.

Da die erwähnten Chemiker ihre frühere unrichtige Angabe, dass das Oxydationsproduct des Orthoaminodiphenylamins mit Orthophenyldiamin erhitzt Diphenylfluorindin liefere, neuerdings auf einen Druck- oder Schreibfehler zurückführen, uns aber bei dieser Gelegenheit den Vorwurf unaufmerksamen Lesens ihrer Abhandlung machen³⁾), so bitten wir den sich etwa dafür interessirenden Leser, einmal Berichte 28, Seite 295 nachzusehen und sich sein Urtheil über den Fall dadurch selbst zu bilden.

Genf, Universitätslaboratorium, Juni 1896.

326. Roland Scholl: Zur Darstellung des Bromcyans sowie des Mono- und Dibromnitromethans.

(Eingegangen am 4. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Wohl).

Versuche zur Darstellung des wahren Nitroacetonitrils, über welche ich demnächst berichten werde, gaben Veranlassung zu dieser kleinen Arbeit.

1. Bromcyan.

Die von Langlois herrührende Vorschrift⁴⁾ zur Darstellung des Bromcyans — Eintragen von Brom in conc. Cyankaliumlösung — leidet an dem misslichen Uebelstande, dass sich beim Zutropfen des Broms selbst bei guter Eiskühlung in Folge der Einwirkung des gebildeten Bromcyans auf das Cyankalium schwarzbraune azulmartige Massen ausscheiden, welche den Endpunkt der Reaction verdunkeln und die Ausbeuten vermindern. Verwendet man berechnete Mengen Brom, so geht beim nachherigen Destilliren neben dem Bromcyan massenhaft Brom mit über; nimmt man zu wenig Brom, so

¹⁾ Diese Berichte 29, 1608. ²⁾ l. c. 1608 unten. ³⁾ l. c. 1607.

⁴⁾ Ann. d. Chem. Suppl. 1, 384.