

Mittheilungen.

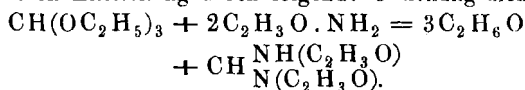
1. H. Wichelhaus: Ueber eine dem Cyanwasserstoff-Ammoniak isomere Base.

(Vorgetragen vom Verf.)

Vor einiger Zeit beschrieb ich*) einige Umwandlungen des Orthoameisensäure-Aethers, welche in der Absicht vorgenommen wurden, eine dem Cyanwasserstoff-Ammoniak isomere Base zu gewinnen, und die durch Formamid, Harnstoff und Guanidin bezeichnete Reihe der einfachsten Amid-Verbindungen des Kohlenstoffs zu vervollständigen.

Während die Versuche mit Ammoniak und Aethylamin, auch unter mannichfacher Abänderung der Bedingungen erfolglos blieben, bin ich jetzt auf einem kleinen Umwege zu dem gewünschten Ziele gekommen, unter Anwendung von Acetamid.

Wenn man Orthoameisensäure-Aether und Acetamid in zugschmolzenen Röhren einige Stunden auf 180^o erhitzt, so findet man nachher neben Alkohol eine Ausscheidung weisser würfelförmiger Krystalle, deren Entstehung durch folgende Gleichung sich erklärt:



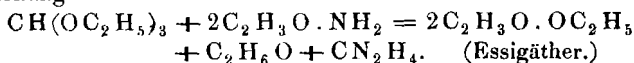
Diese Substanz ist ein Analogon des von Hrn. A. W. Hofmann aus Chloroform und Anilin, sowie aus Anilin und Phenylformamid mit Phosphorchlorid erhaltenen Methenyldiphenyldiamins, welches, wie ich zeigte, (l. c.) auch aus dem Orthoameisensäure-Aether bei Einwirkung von Anilin entsteht; sie erhält daher den Namen Methenyldiacetyldiamin.

Von dieser Acetyl-Verbindung führt nun ein leichter Schritt zu dem gewünschten Resultat; denn ebenso, wie das Acetamid unter Aufnahme von Wasser in essigsaures Ammoniak übergeht, so verwandelt sich das Methenyldiacetyldiamin beim Erhitzen mit Wasser in das essigsaure Salz der gesuchten Base. Man kann dasselbe daher nicht umkrystallisiren; denn kaltes Wasser nimmt so gut wie Nichts davon auf und auch andere Lösungsmittel, namentlich Alkohol, sind nur zum Waschen geeignet. Uebrigens ist die Ausscheidung in den Röhren so rein, dass gleich durch die erste Analyse die obige Formel ausser Zweifel gesetzt wurde.

Das Methenyldiacetyldiamin ist aber nicht das einzige Product der erwähnten Reaction; man bemerkt deutlich beim Oeffnen der Röhre den charakteristischen Geruch des Essigäthers und es liegt auf der Hand, dass bei anderm Verlaufe der Umsetzung die freie Base

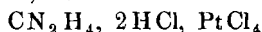
*) Diese Berichte II, 115.

an Stelle von deren Acetyl-Verbindung entstehen muss nach der Gleichung:

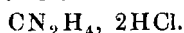


In der That erhält man aus der von den Krystallen abfiltrirten, alkalisch reagirenden Lauge auf Zusatz von Salzsäure und Platinchlorid eine reichliche Ausscheidung goldgelber Krystalle, aus denen sich das salzsaure Salz der Base gewinnen lässt.

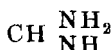
Dieses schöne Platindoppelsalz wird auch zweckmässig aus dem nicht sehr gut krystallisirten, oben erwähnten essigsauen Salz zunächst dargestellt, indem man mit Salzsäure auf dem Wasserbade einengt und Platinchlorid zusetzt; es ist nach der Formel:



zusammengesetzt. Dem entsprechend ergab sich die Formel des daraus erhaltenen salzsauren Salzes als:



Die Base CN_2H_4 , die in freiem Zustande noch näher zu untersuchen bleibt, die ich aber schon jetzt als Amidomethenylimid:

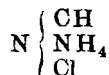


bezeichnen zu dürfen glaube, ist also zweisäurig.

Herr A. Gautier hat vor zwei Jahren *) eine Verbindung



beschrieben, deren Constitution er unter Zuziehung der Hypothese, dass der Stickstoff fünfwerthig sein könne, durch die Formel



andeutete. Wenn man diese Hypothese heute fallen lässt und in Betracht zieht, dass die erwähnte Verbindung schon unter 100° in Salmiak und Blausäure zerfällt, so erscheint dieselbe als das Ammoniak-salz der Gautier'schen Säure

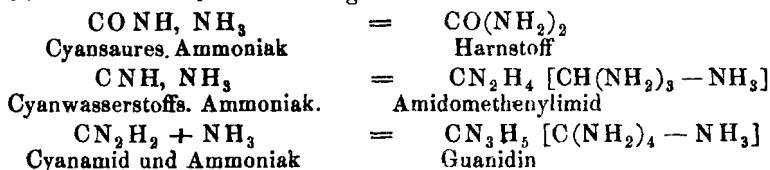


die durch directe Vereinigung von Salzsäure und Blausäure entsteht; sie würde mit einem salzsauren Salz des Amidomethenylimids isomer sein, wenn ein solches mit 1 Mol. HCl existiren könnte.

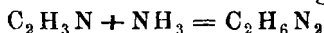
Dass die neue Base ferner mit dem Cyanwasserstoff-Ammoniak nur isomer ist, geht zur Genüge daraus hervor, dass die hier beschriebenen Verbindungen keine Blausäure-Reaction zeigen. Es tritt aber die Frage auf, ob es möglich ist, Blausäure und Ammoniak zu einem einzigen Molekül zusammenzulegen, welches dann ohne Zweifel Amidomethenylimid sein würde, ebenso wie durch Synthese von Cyansäure

*) Compt. rend. LXV, 472.

und Ammoniak Harnstoff, von Cyanamid und Ammoniak Guanidin entsteht. Man würde dann folgende Reihe haben:



Wenn nun aber auch die bekannte Beständigkeit des sogenannten Cyanammoniums bei höherer Temperatur diese Umwandlung ausschliessen sollte, so deutet sich eine Reihe mehr versprechender Analogie-Versuche an; man kann erwarten, dass durch Einwirkung von Ammoniak auf die Nitrile die Homologen des Amidomethenylimids entstehen und zwar zunächst nach der Gleichung:



durch Synthese von Acetonitril und Ammoniak aller Wahrscheinlichkeit nach Acediamin; denn die letztere Base ist gewiss mit Recht von Hrn. A. W. Hofmann schon vor längerer Zeit^{*)} als Methenyldiamin $\left. \begin{array}{l} (\text{C}_2\text{H}_3)''' \\ \text{H}_3 \end{array} \right\} \text{N}_2$ bezeichnet worden.

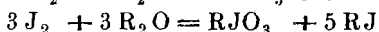
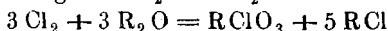
Ich hoffe, bald Gelegenheit zu haben, diese flüchtigen Andeutungen zu vervollständigen, um so mehr, als mir auch die Anwendung des Acetamids zur Bildung von Basen aus den Aethern wohl der Verallgemeinerung werth erscheint.

2. Jul. Philipp: Beitrag zur Kenntniss des Dreifach-Chlorjods.

(Vorgetragen vom Verf.)

Das Dreifach-Chlorjod verhält sich nicht, wie die übrigen Trichloride, gegen Reagentien; es giebt, mit Alkalien behandelt, keine jodige Säure, sondern Jodsäure unter Ausscheidung von Jod, welche Reaction mit der Annahme leicht in Einklang zu bringen ist, dass das JCl_3 kein einfaches Molekül, sondern eine Zusammenlagerung der Moleküle JCl und Cl_2 ist. Diese Constitution wird nun durch eine Reaction des Dreifach-Chlorjods vollkommen bestätigt.

Denken wir uns Einfach-Chlorjod auf einen Ueberschuss der Basis eines einwerthigen Metalls wirkend, so tritt dieselbe Reaction ein, wie bei der Einwirkung von Cl_2 oder J_2 auf die Basis:



*) Jahresb. für 1865, S. 417.