

Carbonaphtolsäure aus α Naphtol*) eine Analogie gefunden hat, so haben wir versucht, dieser interessanten Reaction durch Anwendung des Naphtobioxyls als zweiwerthigen und der Pyrogallussäure als dreiwerthigen Phenols weitere Ausdehnung zu geben.

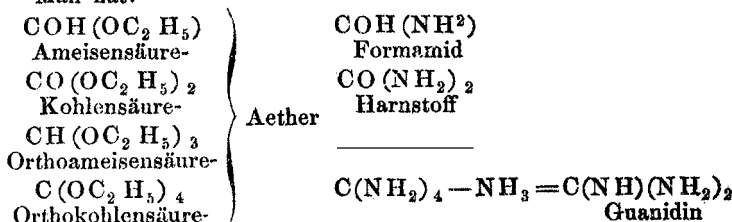
Die rein negativen Resultate dieser Versuche scheinen der erwähnten Reaction eine nur beschränkte Anwendung zu lassen.

Das Naphtobioxyl läßt sich dagegen mit Leichtigkeit in einfache Abkömmlinge, Aether u. s. w. überführen, auf die wir später zurückkommen werden.

45. H. Wichelhaus: Ueber Umwandlungen des Orthoameisensäure-Aethers.

Wenn man neben die Reihe der Aether von 1 Atom C., welche die theoretisch wichtigeren, aber der Mehrzahl nach hypothetischen Hydrate des Kohlenstoffs repräsentiren, eine zweite hinzustellen versucht, welche dasselbe Element in Verbindung mit Ammoniak-Resten zeigt, so bleibt in der letzteren eine Lücke: es fehlt, damit sie vollständig sei, der Körper, welcher dem sogenannten dreibasischen Ameisensäure-Aether entspricht. Ich nenne den letzteren „Orthoameisensäure-Aether“, im Anschluß an Odling's Bezeichnung „Orthokohlensäure-Aether“ für die von Bassett dargestellte vierbasische Verbindung.

Man hat:



Da es nun A. W. Hofmann gelungen ist, den Orthokohlensäure-Aether mittelst Ammoniak in Guanidin überzuführen, ebenso wie Ameisensäure- und Kohlensäure-Aether sich in Formamid und Harnstoff verwandeln, schien es nicht schwer, die erwähnte Lücke auszufüllen.

In der That wird der Orthoameisensäure-Aether in gleicher Weise durch Erhitzen mit wässrigem Ammoniak in zugeschmolzenen Röhren innerhalb weniger Stunden umgewandelt; man erhält beim Abdampfen der Lösung Krystalle, die Anfangs neutral und nach kurzer Zeit sauer reagiren: ameisensaures Ammoniak.

*) Eller, diese Berichte Jahrg. I, S. 248.

Die Vermuthung, daß der gesuchte Körper als solcher leicht zersetzbar, im äthylirten Zustande aber beständiger sein möchte, liefs mich den Versuch mit wässrigem Aethylamin wiederholen. Doch war das Resultat dasselbe: es bildete sich ameisensaures Aethylamin.

Als dann Anilin angewandt wurde, unter übrigen gleichen Bedingungen, aber ohne Wasser, fand sich die Röhre nach dem Erhitzen mit bräunlich gefärbten Krystallen durchsetzt, die durch zweckmäßige Reinigung zu silberglänzenden Blättchen wurden und alle Eigenschaften einer Base besaßen.

Die Analyse wies derselben die Zusammensetzung $C_{13}H_{12}N_2$ zu.

Hieraus, sowie aus den Eigenschaften des Productes ergibt sich, daß durch Einwirkung von Orthoameisensäure-Aether auf Anilin dieselbe Base entsteht, die A. W. Hofmann aus Chloroform und Anilin, sowie aus Anilin und Phenylformamid mit Phosphorchlorid erhalten und Formyldiphenyldiamin oder Methenyldiphenyldiamin genannt hat. *)

Man sieht, daß bei den Umwandlungen des Orthoameisensäure-Aethers das Wasser auszuschließen ist, weil derselbe durch letzteres schon in Ameisensäure verwandelt wird, ehe Ammoniak zur Wirkung kommt.

Ich habe daher absolut-alkoholisches Ammoniak angewandt und so eine Base erhalten, die ein krystallisirendes Platin-Doppelsalz liefert und mit deren Untersuchung ich noch beschäftigt bin.

Da das Methenyldiphenyldiamin zu dem gesuchten Körper in ähnlicher Beziehung steht, wie das Carbotriphenyltriamin zum Guanidin, so deutet sich für den ersteren die Formel $CH(NH)(NH_2)$ an.

Wenn es gelingt, denselben im freien Zustande zu erhalten, so wird dadurch die oben aufgestellte Reihe vervollständigt und dem cyanwasserstoffsäuren Ammoniak ein Isomeres an die Seite gestellt, wie dies der Harnstoff für cyansaures Ammoniak ist.

46. A. W. Hofmann: Ueber die dem Senföl entsprechenden Isomeren der Schwefelcyanwasserstoffäther.

(Vierte Mittheilung.)

In einer früheren Arbeit, welche ich der Gesellschaft vorgelegt habe, **) wurde bereits der Umbildung gedacht, welche die Senföle bei hoher Temperatur unter dem Einflusse des Wassers erleiden. Unter Entwicklung von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff werden die Monamine zurückgebildet. Für diese Umwandlung sind 2 Mol. Wasser

*) Jahresbericht 1858, 854; 1865, 417.

**) Hofmann, Berichte 1868, S. 180.