

felhaft als chemisch reine Anissäure erkennen, und die Ausbeute war fast die theoretische. Die Säure krystallisirte in weissen Nadeln, schmolz haarscharf bei  $175^{\circ}$ , war leicht sublimirbar und gab mit kohlensaurem Natron das so sehr charakteristische Natronsalz.

Durch Anwendung einer geringeren Quantität der Oxydationsmischung und Vermehrung des Wassers war es leicht, Anisaldehyd massenhaft zu erzeugen, namentlich wenn man den Kolben vor dem Eintragen der Substanz mit einem gewöhnlichen Kühler verband und so den Rückfluss des Aldehyds verhinderte.

Als die Aethylphloretinsäure genau in derselben Weise behandelt wurde, trat eine Reaction erst bei längerem Erwärmen ein und verlief sehr ruhig und langsam. Das erhaltene Produkt in der für die aus Methylphloretinsäure entstehenden Anissäure gereinigt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, stellte stark glänzende Schuppen dar, fing bei  $185^{\circ}$  an zu sublimiren und schmolz bei  $195^{\circ}$ , und erwies sich ausserdem auch durch alle seine sonstigen Eigenschaften als die von Ladenburg und Fitz dargestellte Aethyloxydracylsäure.

Bis jetzt ist es uns nicht gelungen, durch Verringerung der Oxydationsmischung den entsprechenden Aldehyd zu erhalten.

Nach diesen beiden übereinstimmenden Versuchen und im Einklange mit dem von Barth studirten Verhalten der Phloretinsäure gegen Kalihydrat ist es sonach unzweifelhaft, dass die Phloretinsäure in der That nur eine kohlenstoffhaltige Seitenkette enthält und sonach als eine der sechs möglichen Phenolpropionsäuren betrachtet werden muss und in Bezug auf die Stellung jener Gruppe zum Wasserrest der Anissäure entspricht. Ob sie aber die Kette:  $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$  oder vielmehr jene  $\text{CH} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$  enthalte, dies kann durch die Oxydationsprodukte natürlich nicht entschieden werden. Der auffallend niedrige Siedepunkt des Bimethyläthers scheint nun aber die erstere Annahme geradezu auszuschliessen und bildet wenigstens ein gewichtiges Argument zu Gunsten der letzteren Ansicht, derart, dass die Phloretinsäure mit grosser Wahrscheinlichkeit als die der Dracylsäurereihe zugehörige Modification der Phenolisopropionsäure zu betrachten ist.

#### 497. A. W. Hofmann: Ueber Tetraphenylmelamin.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCXXXII.)

In einer vor mehr als zwanzig Jahren erschienenen Abhandlung <sup>1)</sup> habe ich einige Versuche über die Einwirkung der Wärme auf das mit Hülfe des Chloreycans aus dem Anilin dargestellte Melanilin mitgetheilt. Dieser Körper, den ich heute Diphenylguanidin nenne, liefert

<sup>1)</sup> Hofmann, Ann. Chem. Pharm. LXXIV, 19.

beim Erwärmen auf  $170^{\circ}$ , unter Anilin- und Ammoniakentwicklung, eine durchsichtige, schwach gefärbte, spröde Harzmasse, welche unlöslich in Wasser ist, sich aber in Alkohol auflöst. Aus der Analyse dieses Harzes, welches nicht weiter gereinigt wurde, sowie der Bestimmung des Verlustes, welchen das Melanilin beim Erhitzen erleidet, folgerte ich für diese Verbindung die Zusammensetzung



welche Formel 3 Mol. Melanilin — 2 Mol. Anilin



darstellte, indem ich die Ammoniakentwicklung einer secundären Zersetzung zuschrieb. Später (1869) fand ich <sup>1)</sup>, dass sich eine Base von derselben Zusammensetzung aber etwas niedrigerem Schmelzpunkt bei der Entschwefelung des Diphenylharnstoffs in Gegenwart von Ammoniak erzeugte; und vor einigen Monaten haben die HHrn. Weith und Schroeder <sup>2)</sup> gezeigt, dass man auf dem letzt genannten Wege auch eine Base erhielt, welche genau den Schmelzpunkt des aus Chlorcyan gewonnenen Melanilins zeigt. Wie ich der Gesellschaft bereits mitgetheilt, habe ich bei Wiederholung der Versuche die Richtigkeit der erwähnten Angabe bestätigt.

Bei den wiederholten Schmelzpunktbestimmungen, welche zu diesem Behufe gemacht wurden, traf es sich einige Mal, dass man das Melanilin über den Schmelzpunkt hinaus erhitzte, wodurch die oben erwähnte durchsichtige, harzartige Masse gebildet wurde. Einige Röhren, mit dieser Masse gefüllt, waren mehrere Wochen liegen geblieben; als man sie nach Verlauf dieser Zeit von Neuem beobachtete, hatte sich das Harz in eine krystallinische Materie umgesetzt. Diese Erscheinung, welche ich früher niemals beobachtet hatte, gab Veranlassung, die Einwirkung der Wärme auf das Diphenylguanidin von Neuem zu untersuchen.

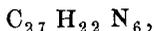
Löst man den durch mehrstündiges Erhitzen des Guanidins auf  $170$  bis  $180^{\circ}$  erhaltenen Harzkuchen in Alkohol auf, so können Tage verstreichen, ehe sich der beim Verdampfen des Alkohols bleibende Rückstand oder die mit Wasser gefällte Substanz verändert erweist. Endlich aber ist ein Zeitpunkt gekommen — dessen Eintritt durch Wärme beschleunigt werden kann — bei welchem das ausgeschiedene Harz nach kurzer Frist krystallinisch erstarrt. Durch öfteres Lösen des Harzes in Alkohol und Fällern mit Wasser, oder durch Lösen in Salzsäure und Fällern mit Alkali kann die Umwandlung wesentlich beschleunigt werden.

Durch mehrfaches Umkrystallisiren der Krystallmasse aus siedendem Alkohol erhält man meist radial vereinigte und schliesslich

<sup>1)</sup> Hofmann. Diese Berichte II, 460.

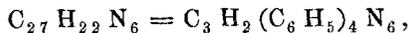
<sup>2)</sup> Weith und Schroeder. Diese Berichte VII, 937.

verfilzte Nadeln, welche in Aether schwer, in Wasser unlöslich sind. Sie schmelzen bei 217°. Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz führte zu der Formel:



welche in der Untersuchung eines schönen Chlorhydrats sowie eines Platinsalzes Bestätigung fand.

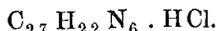
Seiner Zusammensetzung nach lässt sich dieser Körper als ein vierfach phenylirtes Melamin auffassen:



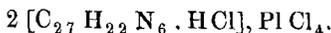
welches durch Abspaltung von 2 Mol. Anilin und 1 Mol. Ammoniak aus 3 Mol. Diphenylguanidin entstehen würde:



Chlorhydrat. Man erhält es beim Kochen der Base mit concentrirter Salzsäure; die Krystalle derselben verändern sich, ohne sich zu lösen. Setzt man nunmehr Alkohol zu der siedenden Flüssigkeit, bis die Krystalle gelöst sind, so scheiden sich beim Erkalten schöne, weisse, längliche, rhombische Prismen aus, welche häufig die Figur einer durchschnittenen Linse zeigen. Das Salz, welches in Wasser nur wenig löslich ist, enthält:

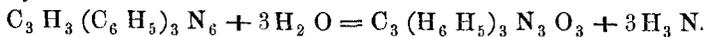


Durch Vermischen der kochenden Lösung dieses Salzes mit Platinchlorid fällt das Platinsalz zunächst als hellgelber, amorpher Niederschlag, welcher sich aber schnell in ein Haufwerk rhombischer Nadeln verwandelt. Die Platinbestimmung dieser schönen Verbindung, welche in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich ist, führt zu der Formel:

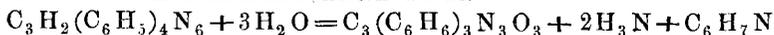


Noch will ich bemerken, dass das Tetraphenylmelamin ein sehr schwer lösliches Nitrat bildet, welches sich aus heisser, wässriger Lösung von feinen Nadeln absetzt.

In seinen physikalischen wie chemischen Eigenschaften steht das Tetraphenylmelamin dem Triphenylmelamin sehr nahe, welches ich früher beschrieben habe<sup>1)</sup>. In einer Beziehung unterscheiden sich indessen beide Körper. Die triphenylirte Base zersetzt sich beim einfachen Aufsieden mit Salzsäure in Ammoniak und cyanursäures Phenyl:



Ich erwartete, dass die neue Substanz analog dieselben Produkte und ausserdem noch Anilin liefern würde.

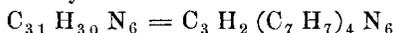


Allein siedende Salzsäure lässt das Tetraphenylmelamin vollkommen unverändert; selbst nach mehrstündigem Erhitzen mit Salz-

<sup>1)</sup> Hofmann. Diese Berichte III, 266.

säure und Alkohol in zugeschmolzenem Rohr auf 100° hatte sich kein cyanursaures Phenyl gebildet. Es war indessen eine Veränderung eingetreten, welche noch näher erforscht zu werden verdient.

Ich habe bei dieser Gelegenheit auch das Ditolyguanidin durch Entschwefelung des Ditolylsulfoharnstoffs (Schmelzpunkt 176°) in Gegenwart von Ammoniak dargestellt. Diese Substanz, eine schöne, in feinen Nadeln krystallisirende, bei 168° schmelzende Base ist offenbar identisch mit dem von W. Wilson durch Einwirkung des Chlorcyans auf (starres) Toluidin erhaltenen Körper. Das Ditolyguanidin verhält sich unter dem Einflusse der Wärme genau wie das Diphenylguanidin. Es entwickelt sich Toluidin und Ammoniak, und es bleibt ein Harz, welches allmählich, aber sehr langsam krystallinische Structur annimmt. Der Körper ist nicht analysirt worden, wird sich aber wohl als tetratoluylirtes Melamin



ausweisen. Die Base bildet ein in Wasser fast unlösliches, auch in Alkohol schwer lösliches Chlorhydrat, welches in feinen, concentrisch vereinigten Nadeln krystallisirt <sup>1)</sup>.

Für freundliche Unterstützung bei diesen Versuchen bin ich Hrn. Römer zu bestem Dank verpflichtet.

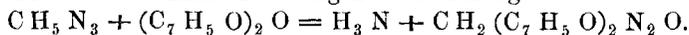
#### 498. David Mc. Creath: Notiz über die Einwirkung von Säure-Anhydriden auf Guanidin.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCXXXIII.)

Durch mehrstündiges Erhitzen von fein gepulvertem Benzamid mit einem Ueberschuss von flüssigem Phosgen auf eine Temperatur von 160°—170° erhielt Hr. E. Schmidt<sup>2)</sup> einen dibenzoylirten Harnstoff.

Ich habe denselben Körper beim Digeriren von kohlensaurem Guanidin mit Benzoesäureanhydrid bei 100° erhalten.

Die Reaction findet nach folgender Gleichung statt:



Das entstandene Produkt wurde mit siedendem Wasser behandelt, wobei der dibenzoylirte Harnstoff ungelöst blieb.

Um den Körper vollständig rein zu erhalten, wurde er mehrmals aus heissem Alkohol umkrystallisirt; er stellte dann sehr schöne Nadeln dar, die bei 210° schmolzen.

Die durch die Analyse gefundenen Zahlen stimmten mit den theoretischen vollkommen überein.

<sup>1)</sup> W. Wilson, Chem. Soc. An. J. III. 134.

<sup>2)</sup> Schmidt, Journ. Prac. Chem. 1872, 35.