

Revue scientifique, No. 52; 5^{ième} année No. 1, 2.
Bulletin de l'Académie roy. de Belgique, t. 39, No. 5.
American Chemist, No. 10, 11.
Gazzetta chimica Italiana, fasc. 5.
 Journal der russischen chemischen Gesellschaft. T. VII, No. 6.

Durch Kauf:

Dingler's polytechnisches Journal Bd. 216, Heft 5, 6.
Comptes rendus, No. 25, Tome LXXXI, No. 1.

Mittheilungen.

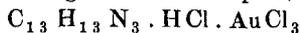
271. W. Weith und R. Ebert: Ueber die Constitution des Teträphenylmelamins.

(Eingegangen am 28. Juni; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Vor einem Jahre hat der Eine von uns gemeinschaftlich mit B. Schröder gezeigt¹⁾, dass die durch Einwirkung von Chlorcyan auf Anilin entstehende Base — früher als Melanilin bezeichnet — völlig identisch ist mit dem Diphenylguanidin, welches durch Entschwefeln des Diphenylsulfoharnstoffs bei Gegenwart von Ammoniak sich bildet. A. W. Hofmann hat bei Wiederholung dieser Versuche die Richtigkeit derselben bestätigt²⁾.

Da es immerhin nicht unmöglich erschien, dass unter veränderten Bedingungen sich ein isomeres Diphenylguanidin bilde, liessen wir bei sehr niedriger und bei höherer Temperatur Chlorcyan auf Anilin einwirken. Im ersteren Falle erhielten wir wieder gewöhnliches Diphenylguanidin, im letzteren eine harzige Masse.

Leitet man in Anilin, welches durch kaltes Wasser abgekühlt wird, einen Strom von Chlorcyan, so wird die Masse nach einiger Zeit dickflüssig, ohne sich wesentlich zu färben. Dieselbe wurde zur Entfernung des beigemengten Anilins mit verdünnter Natronlauge gekocht und der bleibende, feste Rückstand in warmer Salzsäure, in welcher er fast vollständig löslich ist, aufgenommen. Die darauf mit Natronlauge gefällte und aus wässrigem Weingeist umkrystallisirte Base hatte alle Eigenschaften des gewöhnlichen Diphenylguanidins. Ihr Schmelzpunkt lag genau bei 147°. Die salzsaure Lösung der Basis gab mit Goldchlorid das von Hofmann beschriebene Golddoppelsalz, dessen Löslichkeit in Aether, Krystallisation daraus u. s. w. so charakteristisch ist. Auch der Goldgehalt des Salzes war mit der Theorie übereinstimmend: gefunden 36.04 pCt., die Formel



verlangt 35.72 pCt. Au.

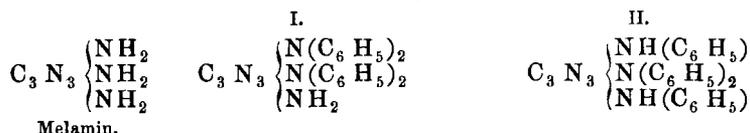
¹⁾ Diese Ber. VII, 937.

²⁾ Diese Ber. VII, 1737.

Beim Einleiten von Chlorcyan in Anilin, welches bis nahe zu seinem Siedepunkte erhitzt wurde, erhielten wir dagegen eine dunkelgefärbte Harzmasse, mit deren näherer Untersuchung wir beschäftigt waren, als die Abhandlung von A. W. Hofmann: „Ueber Tetraphenylmelamin“ erschien¹⁾, welche uns auf die Vermuthung führen musste, dass in unserem Reactionsprodukte die neuentdeckte Verbindung enthalten sei. Wir konnten in der That durch Behandeln mit siedendem Alkohol einen Körper isoliren, der alle Eigenschaften des Tetraphenylmelamins besass, welches wir übrigens des Vergleiches wegen auch nach dem von Hofmann beschriebenen Verfahren aus Diphenylguanidin darstellten.

Im Besitze einer gewissen Quantität von Tetraphenylmelamin, schien es uns nicht ohne Interesse, einige Versuche anzustellen, um die Constitution dieses Körpers aufzuklären.

Nimmt man an, dass sich derselbe vom Melamin (Cyanurylamin) ableitet, so muss ihm eine der beiden Formeln I. oder II. zukommen, denn nach den heutigen Anschauungen über die Structur des Melamins sind nur zwei tetraphenylirte Derivate möglich:



Zwischen beiden Formeln kann die Zersetzung durch conc. Salzsäure bei höherer Temperatur entscheiden. Eine Verbindung nach I. constituirt, sollte — analog dem polymeren Diphenylcyanamid (Hexaphenylmelamin) — unter Aufnahme von 6 Mol. H₂O in Kohlensäure, Diphenylamin und Ammoniak zerfallen, während ein Körper, der nach Formel II. zusammengesetzt ist, durch dieselbe Reaction Kohlensäure, Diphenylamin, Ammoniak und Anilin liefern würde.

Unsere Versuche ergaben, dass bei der Zersetzung des Tetraphenylmelamins unter Wasseraufnahme allerdings Kohlensäure, Ammoniak und Anilin gebildet werden, dass aber dabei keine Spur von Diphenylamin entsteht. Dem Tetraphenylmelamin entspricht also keine der obigen Formeln. Es war übrigens *a priori* nicht sehr wahrscheinlich, dass bei der niedrigen Temperatur (170—180°), bei der sich das Tetraphenylmelamin bildet, eine Wanderung von Phenylgruppen statthabe, was nach obiger Formel der Fall sein müsste, da das Diphenylguanidin, aus welchem die Verbindung durch blosses Erhitzen entsteht, Stickstoffatome in Verbindung mit nur einer Phenylgruppe enthält.

Das zu unseren Versuchen dienende Tetraphenylmelamin war

¹⁾ Diese Ber. VII, 1736.

völlig rein, es hatte alle Eigenschaften, die Hofmann¹⁾ ihm zuschreibt. Den Schmelzpunkt fanden wir ebenfalls bei 217°. Das Chlorhydrat enthielt 7.58 pCt. Cl, die Formel $C_{27}H_{22}N_6 \cdot HCl$ verlangt 7.60 pCt. Im Platindoppelsalz fanden wir 15.23 pCt. Pt, der Formel $2(C_{27}H_{22}N_6 \cdot HCl) \cdot PtCl_4$ entsprechen 15.51 pCt. — Tetraphenylmelamin wurde mit einem grossen Ueberschuss von conc. Salzsäure 3—4 Stunden lang auf 280° erhitzt. Die Versuchsröhren öffneten sich unter Druck, das austretende Gas war leicht durch die gewöhnlichen Reactionen als Kohlensäure zu constatiren. Der dunkelgelb gefärbte Röhreninhalt wurde mit Wasser verdünnt und, zur Isolirung etwa vorhandenen Diphenylamins, mit Aether ausgeschüttelt. Beim Verdunsten hinterliess die ätherische Lösung einen kaum merklichen Rückstand, der beim Uebergiessen mit Salz- und Salpetersäure durchaus keine Bläuung hervorbrachte, während die geringste Spur von Diphenylamin bekanntlich diese Säuremischung auf's Intensivste blau färbt²⁾. Die vom Aether getrennte saure Flüssigkeit lieferte bei der Destillation mit Natronlauge reichlich Ammoniak und Anilin. Wir leiteten die Dämpfe in Salzsäure und trennten die Chlorhydrate durch Alkohol.

Das aus dem Salmiak freigemachte Ammoniak wurde mit Hülfe der gebräuchlichen Reagentien (Kupfervitriol, Mercuronitrat, Nessler's Reagenz u. s. w.), sowie durch Einleiten in eine alkoholische Schwefelkohlenstofflösung und Nachweisung des dabei gebildeten Rhodammoniums erkannt. Ueberdies haben wir das aus dem Salmiak erhaltene Platinsalz analysirt (gefunden 44.14 pCt. Pt — Platinsalmiak verlangt 44.3 pCt.). Aus dem salzsauren Anilin schieden wir die Basis in gewohnter Weise ab, sie hatte den richtigen Siedepunkt 182° und zeigte gegen Chlorwasser, Kaliumdichromat, Chloroform und Aetzkali u. s. w. das charakteristische Verhalten. In ihrem Platindoppelsalze fanden wir 33.40 pCt. Pt, $2(C_6H_7N \cdot HCl)PtCl_4$ verlangt 33.05 pCt.

Während bei anderen, dem Tetraphenylamin verwandten Verbindungen sich neben der Spaltung durch Salzsäure die Zersetzung durch

¹⁾ Diese Ber. VII, 1738.

²⁾ Um dem Einwand zu begegnen, es könne bei den Versuchsbedingungen etwa entstandenes Diphenylamin sich mit dem entstandnen Salmiak unter Bildung von Anilin umgesetzt haben, erhitzen wir eine grössere Menge reines Diphenylamin, überschüssigen Salmiak (gleiche Gewichte) und conc. Salzsäure 5—6 Stunden lang im geschlossenen Rohre ebenfalls auf 280—285°. Durch Ausschütteln mit Aether u. s. w. konnte fast die ganze Menge des angewandten Diphenylamins unverändert wiedergewonnen werden. Die salzsaure Lösung, mit Natronlauge versetzt, gab bei erneutem Behandeln mit Aether und Verdunsten desselben einen äusserst geringen, festen Rückstand, der beim Zusammenbringen mit Chloroform und Kali eben noch den Isocyanatgeruch entwickelte (Spuren von Xenylamin?), dagegen mit Salzsäure und Chlorwasser durchaus nicht die Anilinreaction lieferte.

Kaliumhydrat vortheilhaft zur Feststellung der Constitution verwerthen lässt, ist diese Reaction hier nicht anwendbar, da die Einwirkung des Aetzkalis erst bei Temperaturen verläuft, bei denen bereits eine tiefergreifende Zersetzung der Verbindung selbst statt hat. Als wir Tetraphenylmelamin mit Kaliumhydrat destillirten, entwickelten sich Ströme von Ammoniak, während gleichzeitig Anilin und Diphenylamin übergingen. Die beiden letzteren Verbindungen wurden durch Behandeln mit wässriger Salzsäure und Schütteln mit Aether getrennt und durch die bekannten Reactionen nachgewiesen. Dieselben Produkte — Ammoniak, Anilin und Diphenylamin — erhielten wir, als wir Tetraphenylmelamin für sich der Destillation unterwarfen. Ausserdem entstanden dabei noch beträchtliche Mengen von Blausäure, die durch Condensation in Wasser und die Berlinerblaureaction erkannt wurde.

Dem Tetraphenylmelamin entsprechend verhält sich, wie zu erwarten, das Diphenylguanidin bei der Destillation, auch hier entstehen Ammoniak, Anilin, Diphenylamin und Blausäure. Diese Bildungsweise des Diphenylamins ist übrigens von Hofmann¹⁾ bereits vor längerer Zeit beobachtet worden.

Aus der Zersetzung des Tetraphenylmelamins durch Salzsäure geht hervor, dass in demselben ein Rest von $\text{---N} \begin{cases} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{cases}$ nicht ent-

halten ist und nur je eine Phenylgruppe mit vier Stickstoffatomen in Verbindung steht. Einen weiteren Beweis für diese Ansicht liefert das Verhalten des Tetraphenylmelamins gegen conc. Schwefelsäure. B. Schröder und der Eine von uns²⁾ haben vor einiger Zeit gezeigt, dass die Diphenylaminderivate, welche den Rest $\text{---N} \begin{cases} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{cases}$

enthalten, conc. Schwefelsäure beim Erhitzen intensiv violett färben. Tetraphenylmelamin löst sich dagegen in heisser Schwefelsäure mit schwach gelblicher Färbung, die Flüssigkeit entwickelt bei stärkerem Erhitzen Kohlensäure und enthält dann Sulfanilsäure, während keine Spur von Sulfosäuren des Diphenylamins sich darin nachweisen lässt.

Die saure, mit Wasser verdünnte Flüssigkeit wurde durch Kochen mit Bariumcarbonat neutralisirt, die filtrirte, kalte Lösung mit Kaliumchlorat, dann mit überschüssiger Salzsäure versetzt: es trat durchaus keine Färbung ein, während die geringsten Mengen von Bariumsalz der Diphenylaminsulfosäuren unter denselben Bedingungen bekanntlich intensiv violette Lösungen erzeugen.

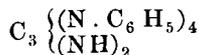
Das Bariumsalz der Sulfanilsäure wurde durch Eindampfen in

¹⁾ Ann. Chem. u. Pharm.

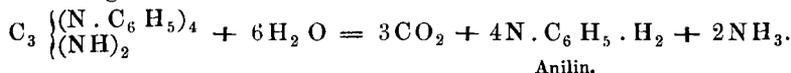
²⁾ Diese Ber. VIII, 296.

Form farbloser Prismen erhalten, die, bei 160⁰ getrocknet, 28.20 pCt. Ba enthalten, während sich 28.48 pCt. berechnen. Die aus dem Salze abgeschiedene Säure hatte alle Eigenschaften der Sulfanilsäure.

Diese Zersetzungsverhältnisse werden wohl am richtigsten so interpretirt, dass man das Tetraphenylmelamin nicht als Derivat des verdreifachten Cyanamids $[(CN)(NH_2)]_3$, sondern des Carbodiimids $[C. \begin{smallmatrix} NH \\ NH \end{smallmatrix}]_3$ auffasst. Seine Constitution würde dann durch die Formel:

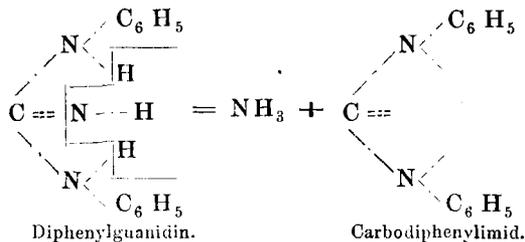


dargestellt und die Spaltung unter Wasseraufnahme entspräche der Gleichung:

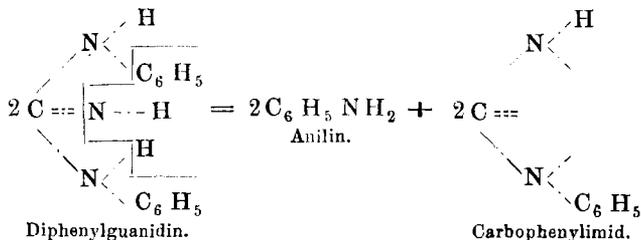


Unter Annahme der vorgeschlagenen Strukturformel würde sich auch die Bildung des Tetraphenylmelamins (oder Tetraphenyltricarbodiimids) in einfacher Weise erklären. Das Diphenylguanidin würde sich beim Erhitzen analog dem α -Triphenylguanidin verhalten, von dem der Eine¹⁾ von uns nachgewiesen hat, dass es bei der Destillation in Anilin und Carbodiphenylimid zerfällt.

Die Dissociation des Diphenylguanidins würde nach zwei Richtungen, unter Ammoniakaustritt einerseits, unter Anilinbildung andererseits erfolgen; und die gleichzeitig auftretenden mono- und diphenylirten Carbodiimide würden sich im Entstehungszustande vereinigen:

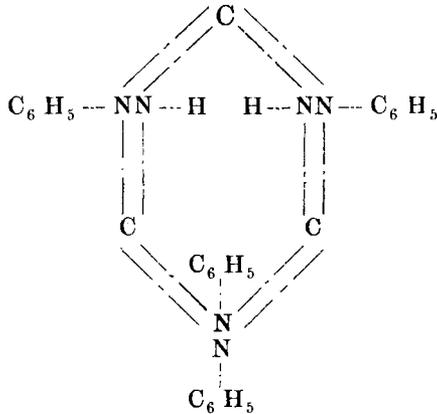


und



¹⁾ Diese Ber. VII, 1307.

Das Tetraphenyltricarodiimid (Tetraphenylmelamin) würde dann z. B. nach folgender Formel constituirt sein:



Zürich, 11. Juni 1875.

272. R. Ebert und V. Merz: Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 30. Juni.)

A. Baltzer und V. Merz¹⁾ fanden, dass die Destillation von rohem Dikalium-Disulfonaphtalat und Cyankalium zwei isomere Dicyannaphtaline liefert.

Wir haben diese Arbeit aufgenommen und zunächst die isomeren Disulfosäuren in Form ihrer Chloride $C_{10}H_6(SO_2Cl)_2$ getrennt. Das weniger lösliche Sulfochlorid krystallisirt in kleinen, farblosen Prismen, das andere Chlorid bildet schöne, farblose Tafeln, das erstere schmilzt bei 227° , das letztere bei 159° . Die Trennung der isomeren Körper gelingt leicht, da ihr Mengenverhältniss, wenn man verschiedene Krystallisationsfractionen des rohen Kaliumsalzes vornimmt, auch ganz verschieden ausfällt.

Wir beabsichtigen die Derivate der isomeren Naphtalindisulfosäuren einlässlich zu untersuchen und werden ferner Versuche vornehmen, um die höheren Hydroxylderivate und Carbonsäuren des Naphtalins aus den halogenirten Sulfosäuren darzustellen.

Noch sei hier bemerkt, dass von anderer Seite her auch die isomeren Monocyanaphtaline und Naphtoësäuren in Arbeit genommen worden sind, vorzüglich in der Absicht einer genauen Paralleluntersuchung, wo diese eben noch fehlt.

¹⁾ Zeitschrift für Chem. 1869, 614.