

Mittheilungen.

626. A. W. Hofmann: Phenylmelamine und ihre Abkömmlinge; normale, Iso- und asymmetrische Verbindungen.

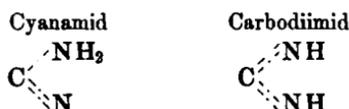
[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. I No. DCXVI; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.]

(Eingegangen am 17. November.)

Aus Untersuchungen, welche wir, Hr. Peter Claësson¹⁾ und ich²⁾, unabhängig von einander, und theilweise unter Anwendung verschiedener Hilfsmittel ausgeführt haben, erhellt unzweifelhaft, dass es zwei Klassen alkylirter Melamine giebt, von denen die eine, die der normalen Alkylmelamine, sich dem wohlbekannten normalen Amidmelamin unterordnet, während die andere, die der alkylirten Isomelamine einem hypothetischen Imidmelamin entspricht.

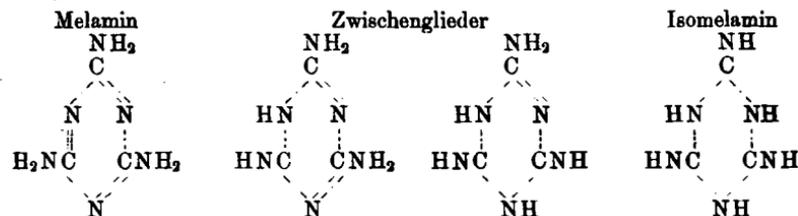
Mit der Erkenntniss dieser beiden Klassen treten weitere Gruppen von Verbindungen in Sicht, welche gleichzeitig beiden Klassen angehören.

Das bekannte Amidmelamin sowohl als die hypothetische Imidverbindung lassen sich auf Cyanamide beziehen, das erstere auf das bekannte normale Cyanamid, das letztere auf ein noch unbekanntes Isocyanamid, welches man zum Unterschiede Carbodiimid genannt hat:



Indem sich 3 Mol. Cyanamid associiren, entsteht das altbekannte normale Melamin, durch Association von 3 Mol. Carbodiimid würde ein Isomelamin entstehen, welches wir allerdings nur in seinen Abkömmlingen kennen.

Sollten sich nun — diese Frage scheint nahe zu liegen — nicht auch Molecule von Cyanamid mit Moleculen von Carbodiimid associiren können, um gemischte Melamine, theils Amid-, theils Imidkörper zu erzeugen? Die Constitution dieser Mischlinge würde aus folgendem Diagramm erhellen:



¹⁾ Claësson, diese Berichte XVIII [R.], 197.

²⁾ Hofmann, diese Berichte XVIII, 2755.

Das erste Zwischenglied kann man sich durch Association von 2 Mol. Cyanamid mit 1 Mol. Carbodiimid, das zweite durch Aneinanderlagerung von 1 Mol. Cyanamid und 2 Mol. Carbodiimid entstanden denken.

Da indessen das Isomelamin als solches unbekannt ist, so durfte man kaum erwarten, dass sich diese Zwischenglieder selber alsbald würden darstellen lassen, wohl aber schien es nicht unwahrscheinlich, dass man ihnen — gerade so wie dem Isomelamin — in ihren Abkömmlingen begegnen werde.

In der That bin ich bei Wiederaufnahme älterer Untersuchungen über phenylirte Isomelamine, zu denen ich durch Studien über das Verhalten des Sulfocyanursäureäthers und des Cyanurchlorids zu Amininen veranlasst wurde, auf Verbindungen gestossen, welche sich von dem zweiten der in dem vorstehenden Diagramm verzeichneten Zwischenglieder ableiten.

Es sei mir gestattet, zunächst noch einige Beobachtungen über die phenylirten Endglieder der Reihe mitzuthemen.

Normales Triphenylmelamin. Dass sich diese Verbindung durch die Einwirkung des Anilins sowohl auf den Sulfocyanursäuremethyläther als auch auf das Cyanurchlorid erhalten lasse, ist bereits früher erwähnt worden.¹⁾

Die Wechselwirkung zwischen Anilin und dem Methyläther erfolgt ziemlich langsam, zumal, wenn man die beiden Substanzen am Rückflusskühler mit einander erhitzt. Es entwickelt sich alsbald Methylmercaptan, aber selbst nach 12 bis 15 Stunden langem Kochen enthält der Rückstand noch viel Schwefel und besteht alsdann aus einem Gemenge der schwefelhaltigen Zwischenproducte, welche man krystallisirt erhalten kann, deren Reindarstellung aber nicht versucht worden ist.

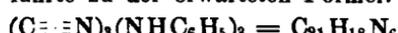
Schneller vollzieht sich die Reaction, wenn man die Mischung der beiden Verbindungen im Einschlussrohr auf 250—300° erhitzt, obwohl auch in diesem Falle zur Vollendung der Reaction immer noch ein voller Tag erforderlich ist. Die Röhre, aus welcher beim Oeffnen Methylmercaptan in Strömen entweicht, enthält alsdann ein dickflüssiges Oel, welches mit Alkohol ausgespült wird. Man versetzt die Flüssigkeit mit Wasser und Salzsäure, erwärmt längere Zeit zur Entfernung des Alkohols und giesst die wässrige Lösung, welche viel salzsaures Anilin enthält, von dem ungelöst bleibenden gelben Harze ab. Letzteres besteht zum grossen Theile aus Triphenylmelamin, allein noch mit harzigen Substanzen verunreinigt. Zur Reinigung wird die Masse von neuem in siedendem Alkohol gelöst und der

¹⁾ Hofmann, diese Berichte XVIII, 1780.

Lösung heisse Salzsäure (nicht Wasser) zugefügt, bis sie anfängt sich zu trüben; beim Erkalten scheiden sich hübsche gelbe Nadeln ab; hätte man Wasser angewendet, so würde man ein noch stark unreinigtes Product erhalten haben. Durch mehrfaches Umkrystallisiren aus mit Salzsäure versetztem Alkohol werden die gelben Krystalle schnell völlig farblos und von dem constant bleibenden Schmelzpunkte 228° gewonnen. Das normale Triphenylmelamin verbindet sich nicht mehr mit Salzsäure; selbst aus stark salzsäurehaltigen Flüssigkeiten scheidet sich stets die freie Base aus.

Viel bequemer gewinnt man das Triphenylmelamin durch Einwirkung von Anilin auf Cyanurchlorid. Beide Substanzen reagiren unter beträchtlicher Wärmeentwicklung auf einander; nach dem Erkalten wird das Reactionsproduct mit verdünnter Salzsäure ausgezogen, welche den Ueberschuss von Anilin hinwegnimmt und die triphenylirte Substanz als eine starre Masse zurücklässt. Ein oder zwei Krystallisationen aus siedendem Alkohol, dem man bis zur Trübung heisses Wasser zusetzt, liefert den Körper alsbald im Zustande der Reinheit.

Die Analyse führte zu der erwarteten Formel:



	Theorie		Versuch	
C ₂₁	252	71.19	71.34	—
H ₁₈	18	5.08	5.46	—
N ₆	84	23.73	—	23.94

354

Mit Salzsäure im Einschlussrohr auf 150° erhitzt, spaltet sich das normale Triphenylmelamin in Anilin und Cyanursäure.

Lässt man Cyanurchlorid, statt auf Anilin, auf Diphenylamin einwirken, so bildet sich unter lebhafter Wärmeentwicklung

Hexaphenylmelamin, welches, obwohl es nicht eigentlich in den Rahmen der vorliegenden Arbeit hineingehört, an dieser Stelle kurz beschrieben werden soll. Man entfernt durch Kochen mit salzsäurehaltigem Wasser das gebildete Chlorhydrat des Diphenylamins und überschüssiges Diphenylamin; der Rückstand erweist sich in Alkohol, Aether, Chloroform und Ligroin unlöslich, lässt sich aber aus siedendem Nitrobenzol bequem umkrystallisiren. Beim Erkalten scheiden sich schön ausgebildete rhombische Tafeln aus, deren Schmelzpunkt über 300° liegt. Die Zusammensetzung der Verbindung



wurde durch eine Stickstoffbestimmung festgestellt. Die Theorie verlangt 14.43 pCt. Stickstoff; gefunden wurden 15.15 pCt.

Das normale Hexaphenylmelamin verbindet sich ebensowenig wie die triphenylirte Verbindung mit Salzsäure; wird sie, mit Salzsäure

eingeschlossen, auf 200° erhitzt, so spaltet sie sich in Diphenylamin und Cyanursäure.

Phenylcyanamid und seine Abkömmlinge.

Phenylcyanamid. Ueber diese Verbindung habe ich der Gesellschaft bereits vor Jahren kurz berichtet¹⁾; gelegentlich der Versuche über das normale Triphenylmelamin ist sie von Neuem nach dem früher eingeschlagenen Verfahren, — Entschwefelung des Monophenylsulfoharnstoffs, — aber in grösserem Maassstabe dargestellt worden, wodurch einerseits sich ihre Eigenschaften genauer als früher ermitteln liessen, andererseits mehrfach Erscheinungen wahrgenommen wurden, welche der Beobachtung ehemals entgangen waren.

Bezüglich der Entschwefelung des Monophenylsulfoharnstoffs hatten meine Versuche gelehrt, dass diese Verbindung bei der Behandlung mit Bleioxyd 1 Mol. Schwefelwasserstoff verliert und zunächst in Phenylcyanamid übergeht, dass sich letzteres aber bald in eine trimoleculare Verbindung, in Triphenylmelamin, umwandelt, welches unter dem Einflusse der Säuren schliesslich Phenylcyanurat liefert. Ich hatte ferner ermittelt, dass das von Cahours und Cloëz²⁾ durch Einwirkung von Chlorcyan auf Anilin erhaltene Phenylcyanamid mit dem aus Monophenylsulfoharnstoff gewonnenen identisch ist und dieselben Umwandlungsproducte liefert. Die Entschwefelung des Monophenylsulfoharnstoffs ist seitdem Gegenstand von Versuchen Rathke's³⁾ gewesen, welcher gezeigt hat, dass die geschwefelten Harnstoffe leicht löslich in Alkalien sind, und dass man daher die Entschwefelung besser in alkalischer Lösung vornimmt, wodurch namentlich das Phenylcyanamid sich mit Leichtigkeit in reinem Zustande gewinnen lässt.

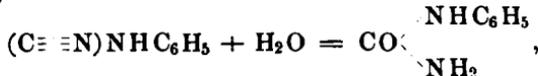
Meine Versuche bestätigen die von Rathke mitgetheilten Erfahrungen, und ich habe seitdem in der That, wenn es sich um die Darstellung reinen Phenylcyanamids handelte, stets nach seinen Angaben gearbeitet, mit dem einzigen Unterschiede, dass statt Bleioxyd eine Lösung von Bleiacetat in Anwendung gebracht wurde. 15 g Monophenylsulfoharnstoff, 25 g Kalihydrat, 50 g Bleiacetat und $\frac{1}{4}$ L Wasser sind empfehlenswerthe Verhältnisse. Die Flüssigkeit wird 10 Minuten bis $\frac{1}{4}$ Stunde lang im Wasserbade erhitzt und alsdann von dem Bleisulfid abfiltrirt. Auf Zusatz von Essigsäure zu der noch heissen Lösung fällt das Amid als Oel aus, welches nach dem Erkalten krystallinisch erstarrt. Man braucht in der Regel nur mit Wasser zu waschen und aus heissem Wasser umzukrystallisiren, um

¹⁾ Hofmann, diese Berichte III, 267.

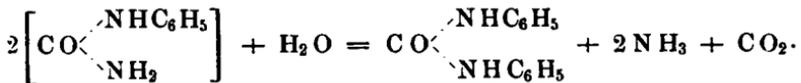
²⁾ Cahours und Cloëz, Lieb. Ann. XI, 91.

³⁾ Rathke, diese Berichte XII, 773.

eine reine Verbindung vor sich zu haben. Enthielte die so gewonnene Krystallmasse, wie es bisweilen vorkommt, noch etwas Blei, so würde man sie zweckmässig nochmals, diesmal aber in Ammoniak, auflösen und die filtrirte Lösung von Neuem mit Essigsäure fällen. Man darf die Essigsäure nicht in grossem Ueberschusse anwenden, weil sich sonst das Phenylcyanamid wieder auflöst. Durch längere Berührung mit Essigsäure, zumal bei höherer Temperatur, wird es zunächst unter Aufnahme der Elemente von 1 Molecul Wasser in Monophenylharnstoff verwandelt,

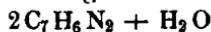


welcher alsdann bei weiterer Einwirkung des Wassers in Diphenylharnstoff, Ammoniak und Kohlensäure übergeht:



Die durch Lösung in Alkali und Fällen mit Säure gereinigte Substanz ist geruchlos; der Geschmack ist süss und brennend, von der furchtbaren Bitterkeit des Sulfoharnstoffs, aus dem sie entsteht, ist nichts mehr wahrzunehmen. Das reine Phenylcyanamid schmilzt constant bei 47°; ich hatte früher für ein minder reines den Schmelzpunkt 36° beobachtet. Die bei 47° schmelzende Verbindung ist, wie Rathke gefunden hat, wasserhaltig. Der Schmelzpunkt des wasserfreien Phenylcyanamids scheint viel niedriger zu sein, jedenfalls verflüssigen sich die Krystalle vorübergehend im Exsiccator. Setzt man im Exsiccator flüssig gewordene Substanz der Luft aus, so bildet sich, wie Rathke bereits beobachtet hat, durch Wasseranziehung wieder das krystallinische Hydrat. Rathke hat den Wassergehalt der Verbindung nicht bestimmt; derselbe ist aber später von Feuerlein¹⁾ in einer »vorläufigen Mittheilung« angegeben worden.

Nach seinen Versuchen enthält die Verbindung 3 Mol. Wasser auf 2 Mol. Cyanamid. Bei Wiederholung dieses Versuches wurde eine wesentlich verschiedene Zusammensetzung beobachtet. Die Krystalle verlieren ihr Wasser im Wasserbade schon nach wenigen Stunden, über Schwefelsäure unter der Luftpumpe erst nach mehreren Wochen. Der Verlust, welchen die lufttrockenen, bei 47° schmelzenden Krystalle erleiden, betrug im ersten Falle 7.69, 7.38 und 7.09, im zweiten Falle 7.21 pCt. Eine Verbindung von der Formel



enthält 7.08 pCt. Wasser. Zu bemerken ist, dass die untersuchten Proben von drei verschiedenen Darstellungen herrührten. Eine Ver-

¹⁾ Feuerlein, diese Berichte XII, 1602.

bindung von der Zusammensetzung, welche Feuerlein angiebt, würde nicht weniger als 18.6 pCt. Wasser verloren haben.

Die oben angeführten Wasserbestimmungen zeigen etwas grössere Abweichungen, als man bei solchen Untersuchungen gewöhnlich beobachtet. Sie werden offenbar durch Veränderungen bedingt, welche das wasserhaltige Phenylcyanamid selbst im lufttrocknen Zustande allmählich erleidet. Frisch bereitetes Phenylcyanamid löst sich vollständig sowohl in Natronlauge wie in Ammoniak; ist es aber einige Tage lang aufbewahrt worden, so bleiben bei der Behandlung mit Alkalien weisse, äusserst feine Nadeln zurück, welche obwohl verschieden von dem Phenylcyanamid und seinen Polymeren, dennoch die Zusammensetzung des wasserfreien Phenylcyanamids besitzen. Aus diesem Grunde hat auch eine Analyse des krystallisirten wasserhaltigen Phenylcyanamids nur Annäherungswerthe gegeben, wie aus folgender Zusammenstellung der für die oben gegebene Formel berechneten Werthe mit den Ergebnissen des Versuchs erhellt:

	Theorie	Versuch
Kohlenstoff	66.14	67.08
Wasserstoff	5.51	5.27

Platinsalz des Phenylcyanamids. In Salzsäure gelöst und mit starker Platinlösung gemischt, liefert die Base alsbald concentrisch vereinigte Blätter. Man muss indessen die richtige Concentration der Lösungen ausprobiren, sonst werden leicht harzige Niederschläge erhalten, die nur langsam fest werden.

Feuerlein¹⁾ erwähnt, dass ihm die Darstellung eines normalen Platinsalzes — aus 2 Mol. Phenylcyanamidchlorhydrat und 1 Mol. Platinchlorid bestehend — gelungen sei. Das Platinsalz, welches ich erhielt, hat eine andere und in der That ziemlich ungewöhnliche Zusammensetzung; bei 100° getrocknet enthält es:



	Theorie		Versuch					
C ₁₄	168	23.37	23.81	—	—	—	—	—
H ₁₆	16	2.23	2.40	—	—	—	—	—
N ₄	56	7.79	—	—	—	—	—	—
Cl ₈	284	39.53	—	39.01	—	—	—	—
Pt	194.6	27.08	—	—	26.76	26.92	27.04	27.14
	718.6	100.00						

Das Chlor in dem Salz wurde in der Weise bestimmt, dass man zunächst das Platin durch Wasserstoff unter Druck ausfällte. Ich will nicht unbemerkt lassen, dass die salzsaure Lösung, welche man auf

¹⁾ Feuerlein, a. a. O.

diese Weise gewinnt, kein Phenylcyanamid mehr enthält. Alkali fällt aus dieser Lösung eine krystallinische Substanz, deren Natur vor der Hand unerforscht geblieben ist.

Silbersalz des Phenylcyanamids. Es bildet sich durch Zusatz von Silbernitrat zu der Lösung des Phenylcyanamids sowohl in Ammoniak als in Alkohol. In beiden Fällen entsteht ein weisser krystallinischer Niederschlag von der Zusammensetzung:



welche 48.00 pCt. Silber verlangt; aus ammoniakalischer Lösung gefällt, gab der Niederschlag 47.48 pCt. Silber, aus alkoholischer erhalten 48.01 pCt. Salzsäure scheidet aus der Verbindung das unveränderte Phenylcyanamid wieder ab. Eine Silberverbindung wird auch bereits von Feuerlein¹⁾ erwähnt, allein die Formel, welche er dafür aufstellt, scheint durch einen Druckfehler entstanden zu sein.

Triphenylisomelamin. Das Phenylcyanamid polymerisirt sich mit grosser Leichtigkeit, aber stets nur sehr unvollständig. Erhitzt man das krystallisirte, wasserhaltige Amid im Wasserbade, so verflüssigt es sich, wie bereits bemerkt, unter Wasserverlust, aber schon nach Verlauf einer Stunde ist die Flüssigkeit zu einer strahlig-krystallinischen Masse erstarrt. Diese Masse enthält bereits Triphenylisomelamin, dem aber sehr erhebliche Mengen eines amorphen, nicht zum Krystallisiren zu bringenden Körpers beigemischt sind. Durch oftmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol geht der amorphe Körper in Lösung, und es werden schliesslich dicke, wohlausgebildete Krystallnadeln von dem constant bleibenden Schmelzpunkte 185° erhalten. Ich²⁾ habe den Schmelzpunkt dieser Substanz früher zu 162—163° angegeben, welches sich vielleicht dadurch erklärt, dass ich die Verbindung niemals aus reinem Phenylcyanamid, sondern stets durch Abdampfen des directen Entschwefelungsproductes des Monophenylsulfoharnstoffs dargestellt habe. Der höhere Schmelzpunkt, welcher bei meinen neuen Versuchen beobachtet wurde, hat mich veranlasst, die Verbindung auch noch einmal durch die Einwirkung von Bromcyan auf Anilin darzustellen. Das so gewonnene Triphenylisomelamin zeigte genau denselben Schmelzpunkt 185°. Die triphenylirte Base ist nur wenig löslich in Wasser; bei längerem Kochen mit Wasser erleidet sie eine Zersetzung, indem dieselbe in feinen Nadeln krystallisirende Verbindung entsteht, welche sich aus dem Phenylcyanamid beim Aufbewahren bildet. In Aether und in Chloroform ist die Base schwerlöslich; das geeignetste Lösungsmittel derselben ist Alkohol.

Das Triphenylisomelamin hat die Zusammensetzung:



¹⁾ Feuerlein, a. a. O.

²⁾ Hofmann, diese Berichte III, 267.

	Theorie		Versuch	
C ₂₁	252	71.19	70.69	—
H ₁₈	18	5.08	5.27	—
N ₆	84	23.73	—	24.12
	354	100.00		

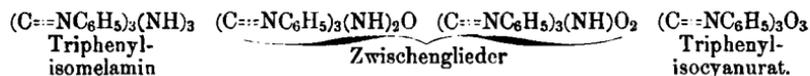
Platinsalz des Triphenylisomelamins. Die Base löst sich langsam in kalter, schneller in warmer Salzsäure. Aus der frisch bereiteten Lösung scheidet sich auf Zusatz von Platinchlorid ein in concentrisch gruppirten, kleinen Nadeln krystallisirendes, in Wasser ziemlich lösliches Platinsalz aus. Der Formel



entsprechen 25.48 pCt. Platin; gefunden wurden 25.29, 25.30 und 25.61 pCt. Präparate anderer Darstellung zeigten aber einen erheblich höheren Platingehalt, zwischen 26.32 und 28.40 schwankend; diesen Präparaten war aber, wie später erkannt wurde, bereits durch Zersetzung der Base entstandener Platinsalmiak beigemischt.

Goldsalz des Triphenylisomelamins. Es fällt als kaum krystallinischer Niederschlag, der sich in Alkohol löst und daraus in kleinen, dicken Nadeln krystallisirt.

Bei längerer Berührung mit Säuren oder kurzem Aufsieden mit denselben, erleidet das Triphenylisomelamin eine ähnliche Reihe von Umbildungen, wie sie in der aliphatischen Reihe beobachtet worden sind¹⁾; an die Stelle der Imidgruppen treten Sauerstoffatome und es wird schliesslich, wenn die Salzsäure bei höherer Temperatur einwirkt, Triphenylisocyanurat gebildet:



Von den beiden Zwischengliedern ist indessen, gerade so wie in der aliphatischen Reihe, nur das zweite im Zustande der Reinheit erhalten worden. Löst man Triphenylisomelamin durch längeres Umrühren in verdünnter, kalter Salzsäure, so scheidet sich aus der Lösung nach einiger Zeit eine weisse, krystallinische Substanz aus, während die Mutterlauge reichliche Mengen von Salmiak enthält. Diese Krystalle geben sich im Wesentlichen als

Erstes Zwischenglied zu erkennen; sie lösen sich noch, aber nur unvollständig, in Wasser und mit jeder Krystallisation werden sie schwerlöslicher, während gleichzeitiges Steigen des Schmelzpunktes beobachtet wird. In einigen dieser Producte wurde, obwohl man sie für chemische Individuen nicht halten konnte, zur Orientirung der

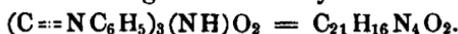
¹⁾ Hofmann, diese Berichte XVIII, 2780.

Stickstoff bestimmt. Es wurden 19.27, 18.72, 18.48, 18.40 und 18.07 pCt. Stickstoff erhalten. Die Formel



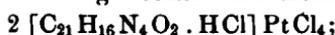
verlangt 19.71 pCt. Stickstoff.

Zweites Zwischenglied. Kocht man das Triphenylisomelamin oder eines der eben erwähnten unreinen Zwischenproducte längere Zeit mit Salzsäure, so wird eine klare Lösung erhalten, aus welcher Alkalien unter Ammoniakentwicklung einen krystallinischen Niederschlag fällen. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren desselben aus heissem Alkohol werden schöne Nadeln gewonnen, welche einen constant bleibenden Schmelzpunkt von 272° zeigen. Die Analyse führte zur Formel



	Theorie		Versuch		
C ₂₁	252	70.79	70.73	—	—
H ₁₆	16	4.49	5.08	—	—
N ₄	56	15.73	—	16.05	15.83
O ₂	32	8.99	—	—	—
	356	100.00			

Das amorphe bei 100° getrocknete Platinsalz hat die Formel



ber. 17.35, gef. 17.50.

Triphenylisocyanurat. Durch sehr langes Kochen mit concentrirter Salzsäure, noch besser aber durch Erhitzen mit Salzsäure im Einschlussrohr auf 150°, verwandelt sich das Triphenylisomelamin, so wie die vorstehend beschriebenen, bereits Sauerstoff enthaltenden Abkömmlinge unter Ammoniakbildung in Triphenylisocyanurat. Es zeigen sich also hier genau dieselben Erscheinungen, welche in der aliphatischen Reihe beobachtet wurden. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol ist die durch Kochen mit Salzsäure entstandene Verbindung rein; sie stellt schöne, weisse Nadeln dar, welche in ihrem ganzen Habitus mit dem Cyanurat übereinstimmen, welches ich vor einigen Monaten durch Polymerisation aus dem Phenylcyanat erhalten habe¹⁾. Nur zeigte sich der Schmelzpunkt etwas höher, nämlich bei 275°, während das aus dem Cyanat gewonnene bei 270° schmolz. Durch mehrfache Umkrystallisation eines noch vorhandenen Präparates stieg indessen auch der Schmelzpunkt des durch Polymerisation des Cyanats dargestellten Cyanurats noch etwas, nämlich bis auf 274°, so dass an der Identität beider nicht gezweifelt werden kann. Der Formel



entsprechen folgende Werthe:

¹⁾ Hofmann, diese Berichte XVIII, 764.

	Theorie		Versuch	
C ₂₁	252	70.58	70.50	—
H ₁₅	15	4.20	4.68	—
N ₃	42	11.76	—	12.07
O ₃	48	13.46	—	—
	357	100.00.		

Asymmetrisches Triphenylmelamin. Bei der wiederholten Darstellung des triphenylirten Isomelamins ist mehrfach von der Isolirung des Phenylcyanamids im reinen Zustande Abstand genommen worden, indem man den Monophenylsulfoharnstoff ohne Alkalizusatz in alkoholischer Lösung direct entschwefelte und die schwefelfreie Lösung behufs Polymerisirung des in derselben enthaltenen Phenylcyanamids wiederholt auf dem Wasserbade eindampfte. Dieses Verfahren ist nicht zu empfehlen; es entstehen viel harzige Nebenproducte und die Ausbeute an Triphenylisomelamin ist wesentlich geringer als die doch auch nur wenig befriedigende aus reinem Phenylcyanamid. Bei dieser Gelegenheit wurden indessen Beobachtungen gemacht, aus denen hervorgeht, dass die Entschwefelung des Monophenylsulfoharnstoffs unter gewissen Bedingungen einen ganz anderen Verlauf nimmt, als bisher angenommen wurde. Als man eine Lösung dieses Harnstoffs in 95procentigem Alkohol mit frisch gefälltem Quecksilberoxyd, welches zunächst mit Wasser und dann mit Alkohol ausgewaschen worden war, zur Entschwefelung längere Zeit am Rückflusskühler gekocht hatte, war nach dem Abdestilliren des Alkohols, wie gewöhnlich, ein harziger Rückstand geblieben. Mit kaltem Alkohol übergossen, ging dieser Rückstand schnell in einen Brei von Krystallen über, welche sich alsbald durch ihre Schwerlöslichkeit unzweideutig von dem Triphenylisomelamin unterschieden. Man bedarf grosser Mengen siedenden Alkohols, um den Körper zu lösen; beim Erkalten der Flüssigkeit fällt aber kaum etwas aus, und man muss den Alkohol verdampfen, um die Verbindung wieder zu gewinnen. Die Reinigung des neuen Körpers gelingt aber leicht, wenn man die mit kaltem Alkohol gewaschenen Krystalle in Chloroform löst, das sie leicht aufnimmt, und die concentrirte Lösung mit Alkohol versetzt. Er scheidet sich alsdann in kleinen, farblosen Nadeln von dem constant bleibenden Schmelzpunkte 217° aus. Die so gewonnenen Krystalle sind unlöslich in Wasser und schwer löslich in Aether; sie lösen sich aber sehr leicht in allen Säuren und werden aus diesen Lösungen durch die Alkalien wieder gefällt; auf diese Weise geben sie sich sofort als wohlcharakterisirte Base zu erkennen.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Krystalle zeigte, dass hier eine den beiden triphenylirten Isomelaminen isomere Verbindung vorlag.

Der Formel



entsprechen folgende Werthe:

	Theorie		Versuch	
C ₂₁	252	71.19	70.69	—
H ₁₈	18	5.08	5.32	—
N ₆	84	23.73	—	23.41
	354	100.00.		

Platinsalz. Die Zusammensetzung der Base wurde weiter durch die Analyse des Platinsalzes festgestellt, welches in kleinen warzenförmigen, sehr schwerlöslichen Krystallen ausfällt. Das Salz enthält 1 Mol. Wasser, welches erst bei 130° entweicht. Der Formel des bei 100° getrockneten wasserhaltigen Salzes



entsprechen folgende Werthe:

	Theorie		Versuch			
C ₂₁	252	32.24	32.21	—	—	—
H ₂₂	22	2.81	3.07	—	—	—
N ₆	84	10.75	—	10.94	—	—
O	16	2.05	—	—	—	—
Cl ₆	213	27.25	—	—	—	—
Pt	194.6	24.90	—	—	25.08	25.00
	781.6	100.00.				

Auf 130° erhitzt verlor das bei 100° getrocknete Salz 2.43 und 2.52 pCt. Wasser; der durch Austritt von 1 Mol. Wasser bedingte Verlust beträgt 2.29 pCt. Das wasserfreie Salz enthält 25.42 pCt. Platin, gefunden wurden 25.22 pCt. Das

Goldsalz der Base fällt als ein amorpher gelber Niederschlag, welcher sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol in sternförmig gruppirte Nadeln umwandelt. Für die Formel



berechnen sich 38.10 pCt. Gold, der Versuch ergab 37.88 pCt.

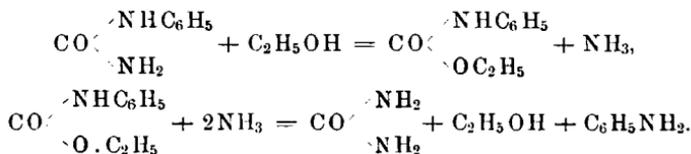
Die Bildung des beschriebenen dritten Triphenylmelamins ist an Bedingungen gebunden, welche genau eingehalten werden müssen. Es sind viele Versuche gemacht worden, um sie festzustellen. Man erhält die neue Verbindung sicher auf folgende Weise. Die Lösung des Monophenylsulfoharnstoffs in starkem Alkohol wird mit frisch gefälltem Quecksilberoxyd bis zur Entschwefelung gekocht, die Lösung alsdann vom Quecksilbersulfid abfiltrirt und längere Zeit im Wasserbade am Rückflusskühler im Sieden erhalten. Von Zeit zu Zeit wird der Alkohol abdestillirt und der harzige Rückstand wieder mit dem abdestillirten Alkohol übergossen. Löst er sich klar auf, so muss

der Siedeprocess weiter fortgesetzt werden. Nachgerade aber löst sich dieser Rückstand selbst beim Erwärmen nicht mehr in dem übergegangenem Alkohol, es entsteht eine milchige Flüssigkeit, die sich nur langsam klärt, aus der sich aber schliesslich ein krystallinisches Pulver absetzt. Kocht man jetzt noch etwa eine Stunde, so erhält man beim Erkalten eine erhebliche, aber gleichwohl dem angewandten Monophenylsulfoharnstoff nicht entfernt entsprechende Menge des neuen Körpers, welcher auf die bereits beschriebene Weise gereinigt wird. Um die gesuchte Verbindung zu erzeugen, ist unter allen Umständen Zeit erforderlich. Man darf sich die Mühe nicht verdrriessen lassen, 5 bis 8 Stunden anhaltend zu kochen¹⁾.

Es ist leider nicht gelungen einen klaren Einblick in die Bildungsweise des asymmetrischen Triphenylmelamins zu gewinnen. Der Gedanke lag nahe, dass es wie das Triphenylisomelamin, durch eine besondere Umlagerung aus dem Phenylcyanamid entstehe; allein zwei Tage lang fortgesetztes Kochen einer alkoholischen Lösung von reinem Phenylcyanamid lieferte nur harzige Producte ohne eine Spur der Verbindung. Oder aber es konnte durch Umlagerung aus Triphenylisomelamin gebildet werden; Triphenylisomelamin in alkoholischer Lösung kann aber ebenfalls tagelang gekocht werden, ohne sich zu verändern. Andererseits zeigt der Versuch, dass die Lösung des Monophenylsulfoharnstoffs unmittelbar nach dem Entschwefeln reichliche Mengen von Phenylcyanamid enthält, und, auf dem Wasserbade eingedampft, alsbald Triphenylisomelamin liefert. Durch fortgesetztes Kochen verschwindet das Phenylcyanamid, die Lösung giebt beim Eindampfen kein Triphenylisomelamin mehr, und erst nach langem, anhaltendem Kochen entsteht endlich die schwerlösliche Base.

Ich habe die Darstellung des neuen Triphenylmelamins etwas eingehender erörtern zu müssen geglaubt, weil sowohl der Monophenylsulfo-

¹⁾ Unter den vielen Versuchen, welche gemacht worden sind, um eine bequemere Darstellungsweise des asymmetrischen Triphenylmelamins aufzufinden, soll einer nicht unerwähnt bleiben. Die Verbindung, dachte man, würde sich vielleicht durch die Einwirkung gelinder Entwässerungsmittel, wie z. B. des absoluten Alkohols, auf den sauerstoffhaltigen Monophenylharnstoff erzielen lassen. Die Lösung des Monophenylharnstoffs in absolutem Alkohol liefert aber beim Erhitzen im Einschlussrohr auf 150° nur Phenylurethan und Ammoniak und durch weitere Reaction zwischen diesen beiden Producten Harnstoff, Alkohol und Anilin:



harnstoff als auch insbesondere das Phenylcyanamid etwas Proteusartiges in ihrer Natur besitzen. Durch geringe Modificationen in der Behandlung, die sich oft der Beobachtung entziehen, werden häufig ganz andere Producte, als die erwarteten, gewonnen. So habe ich gelegentlich bei der Entschwefelung des Monophenylsulfoharnstoffs behufs Darstellung des Phenylcyanamids den Oxyharnstoff von dem Schmelzpunkte 147° erhalten, ohne dass ich im Stande wäre, die Umstände anzugeben, welche seine Bildung in einer neutralen Lösung veranlassten; in essigsaurer Lösung geht, wie oben (S. 3221) gezeigt worden ist, das Phenylcyanamid mit Leichtigkeit in den Oxyharnstoff über. Auch die harzartigen Producte, über deren Natur nichts sicher ermittelt ist, entstehen oft in unliebsam vorwaltender Menge bei der Darstellung sowohl des Triphenylisomelamins, als auch der schwerlöslichen isomeren Base.

Aus dem Gesagten erhellt, dass es weiterer Untersuchungen bedarf, um die Bildungsweise des letztgenannten Körpers klar zu legen. Zu welchen Ergebnissen aber auch diese Untersuchungen führen mögen, soviel ist schon heute unzweifelhaft, dass man es hier mit einem dritten Triphenylmelamin zu thun hat, verschieden von der normalen sowohl als auch von der Isoverbindung, welche in dem Vorstehenden beschrieben worden sind. Ich glaube mich nicht zu täuschen, wenn ich in demselben die Phenylverbindung erblicke, welche dem zweiten der Eingangs dieser Abhandlung angedeuteten Mittelglieder zwischen dem normalen Melamin und dem hypothetischen Isomelamin entspricht und daher als

Asymmetrisches Triphenylmelamin bezeichnet werden darf.

Umwandlungen des asymmetrischen Triphenylmelamins. Die eben angedeutete Auffassung stützt sich auf die Erforschung der Umbildungen, welche die neue Base unter dem Einflusse der Säuren erleidet.

Man durfte mit einiger Zuversicht erwarten, dass dieselbe mit den Elementen des Wassers unter Ammoniakaustritt eine Reihe ähnlicher Abkömmlinge liefern werde, wie das triphenylirte Isomelamin. Diese Erwartung ist auch nicht unerfüllt geblieben, es zeigen sich aber doch auch höchst charakteristische Abweichungen.

Erstes Zwischenglied. Kocht man das asymmetrische Triphenylmelamin einige Stunden lang mit concentrirter Salzsäure, so spaltet sich eine Imidgruppe aus demselben ab, an deren Stelle 1 At. Sauerstoff tritt. Noch sicherer erfolgt diese Reaction, wenn man längere Zeit im Einschlussrohr bei 100° digerirt. Wird die Lösung nunmehr mit Alkali versetzt, so entwickelt sich Ammoniak und es fällt eine krystallinische Materie, welche mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt den constant bleibenden Schmelzpunkt 265°

besitzt. Die so entstandene Verbindung zeigte die erwartete Zusammensetzung



welcher folgende Werthe entsprechen:

	Theorie		Versuch	
C ₂₁	252	70.99	70.69	—
H ₁₇	17	4.79	5.02	—
N ₅	70	19.71	—	19.66
O	16	4.51	—	—
	355	100.00		

Eine weitere Bestätigung derselben lieferte die Analyse des

Goldsalzes der Base. Der amorph fallende Niederschlag löst sich in Alkohol und krystallisirt daraus in büschelförmig vereinigten Blättchen. Die gefundenen Goldprocente 28.63 entsprechen der Verbindung



welche 28.34 pCt. Gold enthält.

Aus diesen Beobachtungen folgt, dass das Triphenylisomelamin und die asymmetrische Verbindung ein sehr verschiedenes Verhalten zeigen. Während sich aus dem triphenylirten Isomelamin, wie oben gezeigt worden ist, die Inidgruppen mit solcher Leichtigkeit durch Sauerstoffatome ersetzen lassen, dass sich erst das zweite Zwischenglied im reinen Zustande fassen lässt, geht die Reaction bei dem asymmetrischen Triphenylmelamin zunächst nicht über das erste Stadium hinaus, und das erste Zwischenglied erweist sich als eine sehr stabile, leicht rein darstellbare Base.

Nicht minder zeigt die weitere Einwirkung der Säuren eine durchschlagende Verschiedenheit beider Körperreihen. Vergeblich hat man versucht aus dem ersten Zwischenglied das zweite darzustellen, welches dem aus dem Triphenylisomelamin erhaltenen isomer sein würde, selbst bei andauerndem Kochen mit Salzsäure wird dieser Zwischenkörper nicht angegriffen, erhitzt man ihn aber im Einschlussrohr mit concentrirter Salzsäure einige Stunden lang auf 150°, so geht die Reaction alsbald über das zweite Zwischenglied hinweg, und es wird eine wohlcharakterisirte, gut krystallisirende Säure gebildet; während sich gleichzeitig Ammoniak und Anilin aus der Verbindung loslösen. Diese Säure könnte vielleicht mit dem Namen

Diphenylirte Orthoisocyanursäure bezeichnet werden. Um die neue Säure in etwas erheblicher Menge zu beschaffen, wird man begreiflich nicht zunächst den Sauerstoffkörper darstellen; zu diesem Behufe genügt es, das asymmetrische Triphenylmelamin direct mit concentrirter Salzsäure auf 150° zu erhitzen.

Die neue Säure, welche in Wasser fast unlöslich ist, scheidet sich aus dem Reactionsproducte beim Erkalten in nadelförmigen Krystallen aus. Dieselben werden von der sauren Lösung, welche das Ammoniak und Anilin enthält, abfiltrirt und in Ammoniak gelöst, wobei gelegentlich kleine Mengen einer Verunreinigung zurückbleiben. Durch Fällung der ammoniakalischen Lösung mit Salzsäure, Waschen des krystallinischen Niederschlags mit Wasser und mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol werden sternförmig vereinigte Nadeln, auch wohl Blätter erhalten, welche den constant bleibenden Schmelzpunkt 261° zeigen. Die Säure ist auch in Aether, indessen schwieriger als in Alkohol, löslich.

Die Analyse der etwas schwer verbrennlichen Substanz führte zu der Formel



	Theorie		Versuch		
C ₁₅	186	64.05	63.56	63.51	—
H ₁₁	11	3.91	4.00	4.03	—
N ₃	42	14.95	—	—	15.21
O ₃	48	17.09	—	—	—
	281	100.00			

Die vorstehende Formel findet in der Analyse eines Silbersalzes unzweideutige Bestätigung.

Behandelt man einen Ueberschuss der Säure mit reinem Natriumhydrat (aus metallischem Natrium dargestellt), so dass noch eine erhebliche Menge der Säure ungelöst bleibt, so erhält man die Lösung eines Natriumsalzes, welches mit Silbernitrat versetzt, einen krystallinischen Niederschlag liefert, der nur noch ausgewaschen zu werden braucht, um das reine Silbersalz darzustellen. Ich habe mich begnügt, das Silber und den Stickstoff in dem Salze zu bestimmen. Der Formel

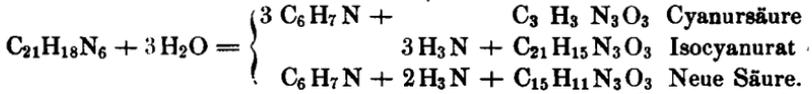


entsprechen 27.83 pCt. Silber und 10.82 pCt. Stickstoff; der Versuch ergab 27.88 pCt. Silber und 10.71 pCt. Stickstoff.

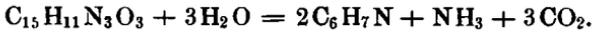
Es wurde begreiflich auch versucht, das Silbersalz aus einer ammoniakalischen Lösung der Säure zu fällen. Man erhält aber auf diese Weise kein Silber-, sondern ein Argentammoniumsalz, oder richtiger gesagt, dem Silbersalze ist stets etwas Argentammoniumsalz beigemischt. Mit Natriumhydrat übergossen entwickelt dasselbe Ammoniak. Bei der Analyse wurden 26.80, 27.02, 27.05, 27.12 pCt. Silber sowie 12.46 und 12.57 pCt. Stickstoff gefunden; für ein Argentammoniumsalz berechnen sich 26.66 pCt. Silber und 13.82 pCt. Stickstoff. Man hatte es also mit einem Gemenge zu thun.

Die im Vorstehenden beschriebene Säure, deren Namen ich kaum zu wiederholen wage, steht zu dem asymmetrischen Triphenylmelamin

in ähnlicher Beziehung wie die Cyanursäure zu dem triphenylirten normalen, wie das Triphenylisocyanurat zu dem triphenylirten Isomelamin; die drei Substanzen werden aus den isomeren Triphenylmelaminen unter Mitwirkung von 3 Mol. Wasser gebildet.



Wird die neue Säure mit concentrirter Salzsäure im Einschlußrohr auf 280° erhitzt, so zerfällt sie unter Mitwirkung von weiteren 3 Mol. Wasser in Anilin, Ammoniak und Kohlensäure.

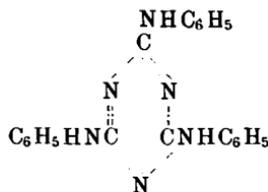


Die Cyanursäure sowohl wie das Triphenylisocyanurat leisten dem Wasser kräftigeren Widerstand; man kann sie mit Salzsäure lange Zeit einer sehr hohen Temperatur unterwerfen, ohne dass sie sich zerlegen. Mit Alkali geschmolzen, setzen sich aber beide ebenfalls mit 3 Mol. Wasser um, indem erstere in Ammoniak und Kohlensäure, letzteres in Anilin und Kohlensäure übergeht.

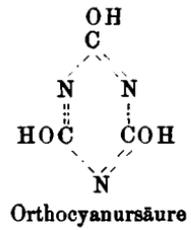
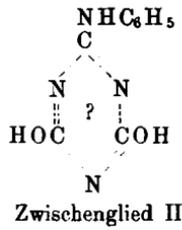
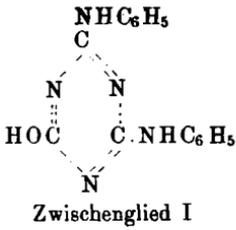
Cyanursäure, Isocyanurat und neue Säure sind, wie im Vorstehenden bereits gezeigt worden ist, nicht die directen Umbildungsproducte der drei phenylirten Melamine; die drei Wassermoleculc wirken, eines nach dem anderen, und es entstehen je zwei Zwischenglieder. Die aus dem normalen Triphenylmelamin entstehenden Zwischenglieder sind bis jetzt kaum untersucht worden, indessen hat offenbar schon Laurent¹⁾ eines derselben in Händen gehabt, als er das directe Product der Einwirkung des Cyanurchlorids auf Anilin, nämlich die Verbindung $(\text{C}\equiv\text{N})_3(\text{NHC}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}$ mit Alkali behandelte. Die von dem triphenylirten Isomelamin sich ableitenden Mittelglieder sind oben beschrieben; von den zwischen dem asymmetrischen Melamin und der neuen Säure liegenden Gliedern, ist es bisher nur gelungen, das erste zu fassen.

Die Umwandlungen der drei isomeren Triphenylmelamine lassen sich am besten überblicken, wenn wir diese Körper mit ihren Abkömmlingen in Formelbildern wiedergeben.

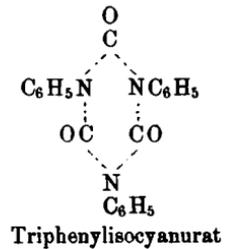
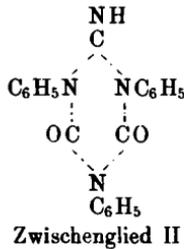
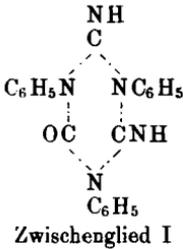
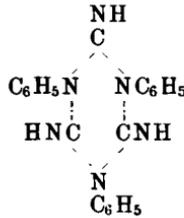
Normale Verbindung und ihre Abkömmlinge.



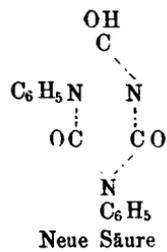
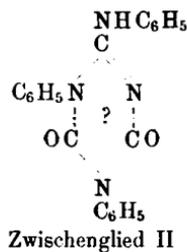
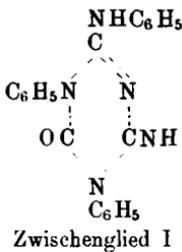
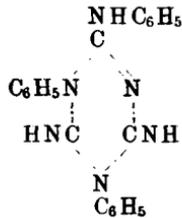
¹⁾ Laurent, Ann. chim. phys. [3] XXII, 97.



Isoverbindung und ihre Abkömmlinge.



Asymmetrische Verbindung und ihre Abkömmlinge.



Bei den im Vorstehenden beschriebenen Versuchen über die Phenylmelamine habe ich mich der unausgesetzten, einsichtsvollen Unterstützung des Hrn. Paul Ehestädt zu erfreuen gehabt, für welche ich demselben zu bestem Danke verpflichtet bin.

627. W. v. Miller und F. Kinkelin: Ueber Parachinaldinacrylsäure.

(Eingegangen am 4. December.)

Bisher ist weder dem Chinolin noch dem Chinaldin der Acrylsäurerest einverleibt worden und doch konnte gerade eine solche Verbindung ein gewisses Interesse bezüglich ihrer Oxydation mit übermangansaurem Kali beanspruchen, insoferne zu erwarten war, dass wie die Zimmtsäure bei dieser Behandlung Benzaldehyd, so Chinaldinacrylsäure einen Chinaldinaldehyd, $C_{10}H_8N-CHO$, geben würde.

Wir haben deshalb eine von den drei Amidozimmtsäuren (vorläufig die *p*-Amidozimmtsäure) der Einwirkung von Paraldehyd und concentrirter Salzsäure unterworfen.

Das salzsaure Salz der *p*-Amidozimmtsäure, welches G. Bender¹⁾ und S. Gabriel²⁾ nur als zähe gelbe Masse erhalten konnten, haben wir uns durch eine passende Abänderung der Reduction des *p*-Nitrozimmtsäureäthylesters in schönen Krystallen und in vorzüglicher Ausbeute verschaffen können.

Je 25 g des Esters wurden mit 120 g Zinn gemengt, dann mit so viel Alkohol übergossen, dass auf dem Wasserbade Lösung des Esters eintrat und zu der noch warmen Flüssigkeit 100 g 38proc. Salzsäure gegeben. Nach Beendigung der stürmischen Reaction wurde warm vom Zinn abgossen, die Flüssigkeit mit $\frac{3}{4}$ L Wasser verdünnt, mit Schwefelwasserstoff entzint und das Filtrat vom gut abgosaugten Schwefelzinn auf dem Wasserbade bis zum Beginn der Krystallisation eingedampft. Nach 12stündigem Stehen in der Kälte krystallisirte der grösste Theil der salzsauren *p*-Amidozimmtsäure in schönen Prismen aus. Dieselbe wurde abgosaugt und mit etwas Salzsäure gedeckt. Aus der Mutterlauge konnte noch ein kleiner Theil

¹⁾ Diese Berichte XIV, 2359.

²⁾ Diese Berichte XV, 2229.