

warm stehen lässt, oder endlich am Rückflusskühler wenige Stunden lang gekocht.

Versetzt man die Lösung alsdann mit Kalilauge, so scheiden sich perlmutterglänzende Blättchen ab, die mit Aether aufgenommen, schliesslich als weisse Krystalle hinterbleiben. Sie lösen sich ausnehmend leicht in Alkohol und Aether, leicht in Wasser. Aus letzterem krystallisirt der Körper, nach vorangehender Trübung, in langen flachen Nadeln. Die Substanz lässt sich unzersetzt destilliren und schmilzt bei  $114^{\circ}$ . Durch Reduction einer Probe gelangte man zu einer Hydrobase, die in wässriger Lösung mit Eisenchlorid roth, und auf Zusatz von Salzsäure sich grün färbte. Das salzsaure Salz der letzteren Base schmolz bei  $245^{\circ}$ . Das Reductionsproduct ist also Paramidohydrochinolin, die Base selbst Amidochinolin. Die Analyse der letzteren brachte dafür den endgültigen Beweis.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_8N_2$
C	75.11	75.00 pCt.
H	5.56	5.55 »
N	19.52	19.45 »

Die Umlagerung findet unter Austritt von Wasser statt. Zwei Atome der hydrirenden Wasserstoffe werden durch den Sauerstoff der Nitrosogruppe zu Wasser oxydirt und der Stickstoff gleichzeitig durch die 2 übrigen hydrirenden Wasserstoffatome zur Amidogruppe reducirt. Man erkennt die Aehnlichkeit des Vorganges bei dieser Reaction mit derjenigen, welche Ph. Greif (diese Berichte XIII, 288) fand, nämlich die Umlagerung des Orthonitrotoluols beim Bromiren in Dibrom-Anthranilsäure.

### 143. B. Rathke: Ueber Monophenylisocyanursäure; über ein viertes Triphenylmelamin und seine Umwandlung in das normale.

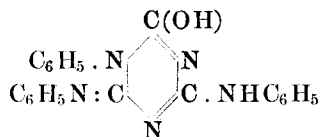
[Mittheilung aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 6. März.)

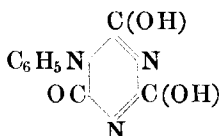
Vor einiger Zeit habe ich ein Triphenylthiamelin beschrieben, das unter Andern durch Vereinigung von Phenylsenföl mit Phenylcyanamid erzeugt wird<sup>1)</sup>; ferner ein Triphenylammelin, welches

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 1065. Ich habe unterdess noch eine neue Bildungsweise desselben aufgefunden. Eine von R. Oppenheim im hiesigen Laboratorium dargestellte Verbindung, das Triphenylbiguanid,  $NH C_6H_5 \cdot C(NC_6H_5) \cdot NH \cdot C(NC_6H_5) \cdot NH_2$  mit Schwefelkohlenstoff auf  $100^{\circ}$  erhitzt geht glatt in

aus ihm durch Austausch von Schwefel gegen Sauerstoff entsteht. Für letzteres leitete ich folgende Constitution ab:



Durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 160—170° wird es unter Abspaltung von Anilin in eine Säure verwandelt, welche ich als Monophenylisocyanursäure



anspruch, ohne noch eine Analyse derselben mittheilen zu können. Nach Beschaffung des erforderlichen Materials komme ich der Verpflichtung nach, diese Lücke auszufüllen.

	Berechnet	Gefunden
C	52.65	52.31 pCt.
H	3.42	3.50 »
N	20.53	20.93 »

Der früher gegebenen Beschreibung habe ich nur wenig nachzutragen. Wird die Säure in der eben erforderlichen Menge reiner Natronlauge gelöst und salpetersaures Silber hinzugefügt, so fällt das Silbersalz zunächst amorph aus, nimmt aber allmählich die Form glänzender, quadratischer Blättchen an, welche zuweilen einem Briefcouvert ähnlich sehen. Es ist kaum lichtempfindlich, sehr schwer löslich in heissem Wasser, leicht in Salpetersäure wie in Ammoniak.

	Berechnet	Gefunden
Ag	34.57	34.58 pCt.

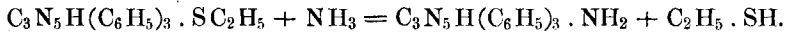
In meiner vorigen Mittheilung erwähnte ich bereits eines neuen Triphenylmelamins, welches rein zu erhalten mir indess noch nicht gelungen war. Das Folgende diene zur Ergänzung und theilweisen Berichtigung der früher gegebenen kurzen Notiz<sup>1)</sup>. Hinsichtlich der Formulirung muss ich auf meinen Aufsatz »Ueber die Constitution der Melamine« verweisen<sup>2)</sup>.

dasselbe über, unter Bildung von Schwefelwasserstoff. Zur Darstellung eignet sich diese Reaction leider nicht, weil das genannte Biguanid nicht gut in in grösseren Mengen zu beschaffen ist.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 1071.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XX, 1056.

Phenylthiamelin wird zunächst mit Bromäthyl und absolutem Alkohol am Rückflusskühler erhitzt. Nach  $\frac{1}{2}$ —1 Stunde ist es als bromwasserstoffsäures Mercaptid,  $C_3N_5H(C_6H_5)_3 \cdot SC_2H_5, HBr$ , in Lösung gegangen. Die durch Uebersättigen mit Ammoniak und Wasserzusatz niedergeschlagene Base wird mit alkoholischem Ammoniak im verschlossenen Rohr einige Stunden auf  $100^0$  erhitzt; (eine höhere Temperatur ist schädlich). Es findet folgende Umsetzung statt:



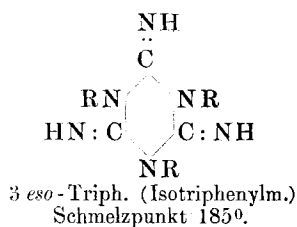
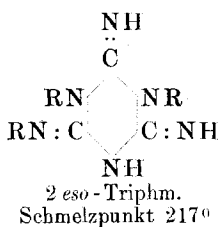
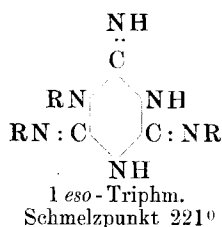
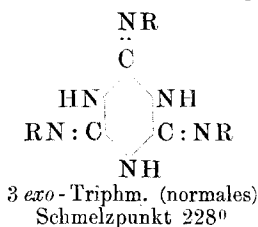
Die Flüssigkeit sammt den etwa ausgeschiedenen Kryställchen wird im Wasserbade abgedampft zur Entfernung von Ammoniak, Mercaptan und Alkohol und der Rückstand mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure gelinde erwärmt, wodurch nur das neue Triphenylmelamin in Lösung geht. Längere Digestion muss vermieden werden, weil es gegen Säuren empfindlich ist. Man filtrirt von einem sehr erheblichen Rückstande (es soll von demselben später die Rede sein) und fällt mit kohlensaurem Natron. Die Base wird in kochendem Alkohol gelöst und krystallisirt aus demselben beim Erkalten in hübschen kleinen Prismen. In kaltem Alkohol löst sie sich nicht eben leicht, mit deutlich alkalischer Reaction. Sie zeigt den Schmelzpunkt  $221^0$ . Die Zusammensetzung ist die eines Triphenylmelamins,  $C_3N_3(NHC_6H_5)_3 = C_{21}H_{18}N_6$ .

	Berechnet	Gefunden
C	71.12	70.98 pCt.
H	5.09	5.35 »
N	23.79	24.14 »

Das Chlorwasserstoff- wie das Schwefelsäuresalz sind sehr leicht löslich in Wasser, weniger leicht das Salz der Salpetersäure, welches beim Erkalten in Blättchen krystallisirt. Wird die chlorwasserstoffsaure Lösung mit Platinchlorid versetzt, so scheidet sich sehr langsam ein Platinsalz in traubigen Massen aus, welches in kochendem Wasser und Alkohol ganz unlöslich ist, wahrscheinlich ein Zersetzungsproduct.

Wird dieses salzsaure Lösung des Triphenylmelamins einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, so beginnt sie, indem eine Amidogruppe durch Hydroxyl ersetzt wird, das fast unlösliche Salz des Triphenylmelamins abzuscheiden, welches an seinen sehr charakteristischen Eigenschaften leicht erkannt wird; die Umwandlung ist vollständig, wenn mit rauchender Salzsäure auf  $125^0$  erhitzt wird. Da nun dieses Ammelin durch energischere Einwirkung der Säure ( $160^0$ ) in Monophenylisocyanursäure übergeführt wird, so ist erwiesen, dass auch das in Rede stehende Triphenylmelamin zu dieser Säure gehört, d. h., dass nur eines seiner 3 Phenyle innerhalb des Ringes steht. (Ich verweise auf die schon früher, diese Berichte XX, 1056 und 1073 gegebene Discussion dieser Verhältnisse.)

Es wird jetzt nothwendig, die Isomeren durch eine rationelle Bezeichnung zu unterscheiden. Ich schlage vor, so wie es schon in ähnlichen Fällen üblich, die innerhalb, beziehentlich ausserhalb des Ringes stehenden Phenylgruppen durch die Zusätze *eso-* resp. *exo-* zu kennzeichnen. Ich stelle hier die jetzt sämmtlich bekannten Triphenylmelamine nebst ihren Schmelzpunkten zusammen:



Mit jedem Phenyl, welches aus der Seitenkette in den Ring tritt, sinkt also der Schmelzpunkt.

Es wurde vorhin hervorgehoben, dass nach Ausziehen des Triphenylmelamins durch wässrige Salzsäure ein erheblicher Rückstand bleibt. Seine Menge wächst sichtlich auf Kosten des ersteren, wenn die Temperatur des Digestionsrohres von  $100^{\circ}$  auf  $150^{\circ}$  gesteigert wird. Ich habe seiner Untersuchung eine besondere Sorgfalt gewidmet, weil ich den Verdacht hegte, dass, im Widerspruch zu den bisher von mir vertretenen Ansichten <sup>1)</sup>, hier noch ein neues Isomeres vorliegen möchte, welches von dem Vorigen sich nur durch Verschiebung eines Wasserstoffatoms unterscheidet, so dass eines die Gruppe  $-\text{C}(\text{NHR})=\text{N}-$ , das andere  $-\text{C}(\text{NR})-\text{NH}-$  enthalte. Es würde das der erste Fall gewesen sein, in welchem die Pseudoform neben der Urform eine selbstständige Existenz besässe. Dieser Verdacht wuchs, als die Analysen Zahlen ergaben, welche sich der Zusammensetzung des Triphenylmelamins näherten. Die weitere Verfolgung des Gegenstandes führte indess zu einem andern, freilich ebenfalls sehr unerwarteten Ergebniss. Ich hatte nämlich normales Triphenylmelamin in Händen, und es zeigte sich, dass das Isomere vom Schmelzpunkt  $221^{\circ}$  sich in dieses auch nachträglich noch umlagert, wenn es mit Alkohol und etwas Ammoniak auf  $150^{\circ}$  erhitzt

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 3110; XX, 1057.

wird. (Blosser Alkohol oder auch eine Lösung von Salmiak in verdünntem Weingeist ist wirkungslos.) Es wandert hier also Phenyl aus dem Ringe hinaus, gerade der entgegengesetzte Vorgang von dem, welchen wir sich vollziehen sehen, wenn die normalen Cyanursäureäther bei der Destillation in die Isoäther übergehen.

Es muss übrigens bemerkt werden, dass diese Umwandlung in unserm Falle wahrscheinlich durch zwei aufeinander folgende Reactionen (Wechselersetzungen) zu Stande kommt. Als Nebenproducte finden sich nämlich Anilin und Diphenylmelamin, welches anscheinend beide Phenylgruppen in den Seitenketten enthält. Durch Einwirkung des Ammoniaks ist also das dem Ringe angehörende NR gegen NH ausgetauscht, worauf dann das ausserhalb des Ringes stehende NH, mit dem Anilin reagirend, in NR umgewandelt wird. Das Ammoniak wirkt also in demselben Sinne, wie die meisten sogenannten Contactsubstanzen.

Neben den beiden Triphenylmelaminen und dem Diphenylmelamin wird aus dem Mercaptid noch ziemlich viel Triphenylammelin gebildet, indem das Ammoniak als blosses Alkali wirkend den Austausch von  $S \cdot C_2H_5$  gegen OH veranlasst.

Die Verarbeitung des Röhreninhalts geschieht nun zweckmässig in folgender Weise. Nachdem im Wasserbade zur Trockne gedampft ist, wird mit verdünnter Salzsäure digerirt, welche das *1 iso*-Triphenylmelamin aufnimmt, wie bereits angegeben. Die zurückbleibenden Chlorwasserstoffsalze werden in kochendem Alkohol gelöst, kohlen-saures Natron und dann heisses Wasser zugesetzt. Nach dem Erkalten bleibt nur ein Theil des Diphenylmelamins in Lösung und kann durch Fortkochen des Alkohols gewonnen werden. Die ausgeschiedenen Basen dagegen werden mit siedendem Alkohol behandelt, welcher das fast unlösliche Triphenylammelin zurücklässt, die beiden Melamine leicht löst. — Um endlich diese letzteren zu trennen, bedient man sich des Umstandes, dass das Chlorwasserstoffsalz des Triphenylmelamins in kaltem verdünntem Alkohol schwer, das des Diphenylmelamins leicht löslich ist. Doch ist die Scheidung eine sehr unvollkommene, und das dreifach substituirte Melamin rein zu erhalten, ist mir ebenso wenig durch Krystallisationsscheidung der salpetersauren oder oxal-sauren Salze, noch auch der freien Basen gelungen. Vielmehr bleibt darin (in isomorpher Mischung?) stets noch Diphenylmelamin zurück, was sich schon durch den Mangel eines bestimmten Schmelzpunkts verräth. Eine Probe, welche in hübschen rhombischen Blättchen krystallisirt war und unter dem Mikroskop ganz gleichartig erschien, hatte beispielsweise folgende Zusammensetzung:

	Triphenylmelamin	Gefunden	Diphenylmelamin
C	71.12	70.00	64.76 pCt.
H	5.09	5.23	5.03 »
N	23.79	24.73	30.22 »

Schliesslich gelang es mir, die Verbindung rein zu erhalten, indem ich sie mit rauchender Salzsäure mehrere Stunden auf 125° erhitzte, wobei der begleitende Körper früher zerstört wird. Dann wurde in Alkohol unter Zusatz von überschüssigem Natron gelöst (welches etwa vorhandenes Triphenylammelin in Lösung erhält) und ein gleiches Volum kochendes Wasser hinzugegossen. Die so wiedergewonnene Base bildete jetzt nicht mehr Blättchen, wie bei gleichem Verfahren vor der Reinigung, sondern feine Nadeln, schmolz scharf bei 228° und gab bei der Analyse genau die richtigen Zahlen.

C	71.06 pCt.
H	5.33 »
N	23.85 »

Sehr viel leichter erhält man die Platinsalze der beiden Basen. Giesst man zur gemeinsamen alkoholischen Lösung derselben in der Wärme einen starken Ueberschuss von Platinchlorid, so fällt das schwerlösliche Salz des Triphenylmelamins in Nadeln nieder. Aus dem Filtrat gewinnt man durch freiwillige Verdunstung das in Alkohol leichtlösliche Platinsalz des Diphenylmelamins in kuglig krystallinischen Massen. Hier die Analysen der bei 120° getrockneten Salze.

Triphenylmelamin — Platinchlorid			Diphenylmelamin — Platinchlorid		
$C_{21}H_{18}N_6, HCl, \frac{Pt}{2}Cl_2$		Gefunden	$C_{15}H_{14}N_6, HCl, \frac{Pt}{2}Cl_2$		Gefunden
C	45.07	44.53 pCt.	C	37.27	38.44 pCt.
H	3.41	3.36 »	H	3.11	3.52 »
N	15.08	14.95 »	N	17.45	17.32 »
Pt	17.43	17.62 »	Pt	20.16	19.44 »

Das letztere Salz war wohl noch durch etwas des ersteren verunreinigt.

Das Triphenylmelamin kann, wenngleich schwieriger, auch direct aus dem Triphenylthiammelin (statt aus dessen Mercaptid) erhalten werden durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 160°. Ein in solcher Weise dargestelltes Platinsalz enthielt 17.75 Pt. (ber. 17.43).

Ein Versuch, die Base aus dem Platinsalz zu regeneriren, indem es in alkoholischer Flüssigkeit mit Zinkstaub reducirt wurde, führte nicht zu derselben, sondern zu einer neuen Base vom Schmelzpunkt 146°, welche aus alkoholischer Lösung auf Zusatz von heissem Wasser in silberglänzenden sechsseitigen Blättchen ausfällt<sup>1)</sup>.

Es handelte sich nun darum, zu entscheiden, welche Constitution dem bei 228° schmelzenden Triphenylmelamin zukommt. Der Schmelzpunkt deutet auf Identität mit dem normalen, welches von Hofmann und von Klason durch Einwirkung von Anilin auf Cyanurchlorid

<sup>1)</sup> Die Hydrirung verschiedener Melamine zu untersuchen, möchte ich mir vorbehalten.

dargestellt worden ist und denselben Schmelzpunkt hat. Die Zersetzung durch Säuren musste Entscheidung darüber bringen, indem sie aus der normalen Base Cyanursäure, aus den isomeren dagegen eine einfach, zweifach oder dreifach phenylirte Cyanursäure erzeugen muss. In der That erhielt ich durch dreistündiges Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf  $180^{\circ}$ , wobei die Base langsam in Lösung ging, neben chlorwasserstoffsäurem Anilin lediglich eine Säure, welche alle Eigenschaften der Cyanursäure besitzt. Sie krystallisirt aus siedendem Wasser in monoklinen Prismen, welche an der Luft verwittern, verflüchtigt sich ohne Schmelzung und Schwärzung, giebt das charakteristische schwerlösliche Natriumsalz und das amethystfarbene Cuprammoniumsals.

Die schon an sich sehr auffallende Angabe Hofmann's<sup>1)</sup> und auch Klason's, dass das normale Triphenylmelamin keine basischen Eigenschaften besitze — im Gegensatz zu seinen sämtlichen Isomeren — beruht auf einem Irrthum, offenbar dadurch hervorgerufen, dass seine Salze nicht in Wasser löslich sind, wie die der drei anderen, sondern nur in Alkohol, und dass das Chlorwasserstoffsals dasselbe Aussehen hat, wie die freie Base, da beide aus Weingeist krystallisirt feine Nadeln bilden. Doch ist es erheblich schwerer löslich in Alkohol als die Base und krystallisirt besser, daher auch Hofmann zur Reinigung der Substanz einen Zusatz von Salzsäure zur alkoholischen Lösung empfiehlt. Freilich verliert das Salz schon beim Auswaschen mit wenig Alkohol etwas Chlorwasserstoff und mag diesen an kochendes Wasser schliesslich ganz abgeben. In einer (noch etwas Diphenylmelamin enthaltenden) Probe<sup>2)</sup> wurde das Verhältniss Cl : N = 1 : 6.6 gefunden statt 1 : 6. — Das Platinsals, welches ganz beständig ist, wurde oben bereits beschrieben und seine Analyse mitgetheilt.

Von dem Diphenylmelamin stand mir eine zu genauerer Untersuchung hinreichende Menge nicht zu Gebote. Den Schmelzpunkt fand ich zu  $202-204^{\circ}$ . Die Zusammensetzung ist durch die im Vorigen schon aufgeführte Analyse des Platinsalzes gesichert. Dagegen musste ich darauf verzichten, festzustellen, ob bei der Spaltung durch Säuren Cyanursäure oder Phenylcyanursäure entsteht, was über die Constitution entschieden hätte. Berücksichtigt man indess, dass das Chlorwasserstoffsals nicht in Wasser löslich ist, worin von den vier Triphenylmelaminen nur das normale mit ihm übereinkommt, so wird man kaum zweifeln können, dass es zu diesem gehört, dass also seine beiden Phenylgruppen sich ausserhalb des Ringes befinden.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 3219.

<sup>2)</sup> Gefunden 61.02 Kohlenstoff, 5.10 Wasserstoff, 22.11 Stickstoff, 8.44 Chlor. Es war bei  $100^{\circ}$  getrocknet.