

gentien nothwendig, welche den Gegenstand einer späteren Mittheilung bilden soll.

Zum Schlusse habe ich noch die angenehme Pflicht zu erfüllen, die eifrige und werthvolle Hülfe, welche mein Privatassistent Hr. R. Groenke mir bei der Ausführung dieser Untersuchung geleistet hat, dankbar anzuerkennen.

Würzburg, im Juni 1890.

**258. B. Rathke und R. Oppenheim: Entschwefelung des Triphenylguanylthioharnstoffs; ein Beitrag zur Kenntniss des Dicyandiamid <sup>1)</sup>.**

(Mitgetheilt von B. Rathke.)

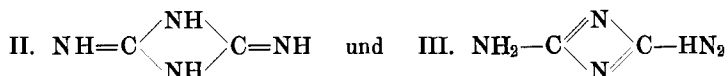
[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 11. Juni.)

Wie der Guanylthioharnstoff  $\text{NH}_2 \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{NH}_2$  durch Entziehung von Schwefelwasserstoff glatt in Dicyandiamid übergeht, so durfte man erwarten, aus der entsprechenden dreifach phenylirten Verbindung, welche durch Vereinigung von Diphenylguanidin mit Phenylsenföhl entsteht <sup>2)</sup>, in gleicher Weise eine Verbindung zu erhalten, die zunächst als dreifach phenylirtes Dicyandiamid erscheint. Während aber über die Constitution des Dicyandiamids verschiedene Auffassungen möglich sind, kann über die der Phenylverbindung, wie sogleich gezeigt werden soll, kein Zweifel bestehen, und eben dadurch gewinnt die Vergleichung beider nach ihren Eigenschaften ein besonderes Interesse. Das Dicyandiamid betrachtet man entweder als Cyanguanidin:



oder als ein ringförmiges Gebilde, für das die beiden Formeln:

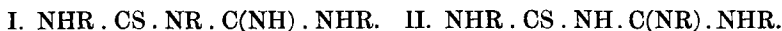


gegeben werden können, welche zu einander im Verhältniss der Tautomerie stehen und jetzt wohl allgemein als nicht thatsächlich verschieden angesehen werden.

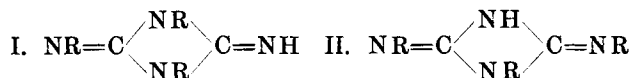
<sup>1)</sup> Diese Arbeit wurde bereits im Jahre 1887 ausgeführt und über dieselbe auf der Naturforscher-Versammlung in Wiesbaden in Kürze berichtet.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XII, 774.

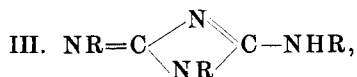
Für den Triphenyl-Guanylthioharnstoff habe ich zuerst die Formel I angenommen, welche ich dann aber aus gewissen Gründen <sup>1)</sup> in II glaubte umändern zu müssen <sup>2)</sup>.



Für die durch Entziehung von Schwefelwasserstoff daraus entstehende Verbindung (ich nenne sie Triphenyldicarbimid) leiten sich demnach, wenn auch I berücksichtigt wird, folgende Formeln ab:



oder endlich die mit II tautomere:



welche sämmtlich auf die Ringformel des Dicyandiamids zurückführen.

Hierin liegt nun offenbar eine Bestätigung für die letztere, wenn beide Verbindungen in ihrem chemischen Verhalten übereinstimmen; dagegen eine Widerlegung, wenn solches nicht der Fall ist.

Der phenylhaltige Körper ist eine kräftige Basis und reagirt stark alkalisch; das Dicyandiamid hat keinen basischen Charakter und ist ohne Wirkung auf Lakmus. Besonders entscheidend aber ist Folgendes. Die bemerkenswertheste Eigenschaft des Dicyandiamids ist seine grosse Neigung, mit Wasser, Ammoniak u. s. w. sich zu vereinigen. Schon beim Abdampfen seiner mit einer Säure versetzten Lösung nimmt es die Elemente des Wassers auf und geht in Guanylharnstoff,  $\text{NH}_2 \cdot \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ , über. Ebenso vereinigt es sich mehr oder weniger leicht mit Schwefelwasserstoff zu Guanylthioharnstoff, mit Ammoniak zu Biguanid, mit Sulfoeyansäure zu Thiamelin, mit Kohlensäure zu Melanurensäure. Dagegen hat die Untersuchung, über welche hier berichtet werden soll, gezeigt, dass solche Aufnahmefähigkeit der von uns dargestellten Phenylverbindung ganz und gar abgeht, was um so auffälliger ist, als der bei Entschwefelung des Triphenylguanylthioharnstoffs bleibende Rest  $\text{NR} \cdot \text{C} \begin{array}{l} | \\ || \\ \text{NR} \end{array} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(\text{NR}) \cdot \text{NR}$  dieselbe im beträchtlichen Maasse besitzt, wenn er sich im Entstehungszustande befindet, d. h. so lange als er sich noch nicht zum Ringe geschlossen hat.

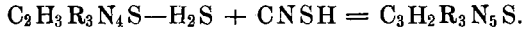
Daraus muss der Schluss gezogen werden, dass das Dicyandiamid unserer Verbindung thatsächlich nicht entspricht; die Ringformel giebt also seine Constitution nicht richtig wieder. Es ist Cyanguanidin und theilt eben als solches mit den Cyanverbindungen die

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 1072.

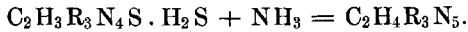
<sup>2)</sup> Für  $\text{C}_6\text{H}_5$  schreibe ich im Folgenden stets R.

grosse Neigung mit andern Molekülen unter Umlagerung der Atome sich zu vereinigen.

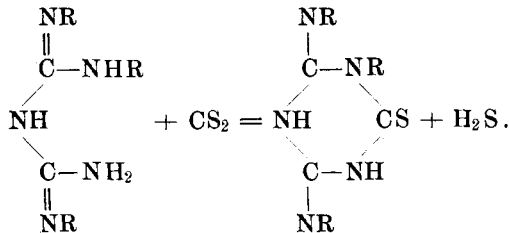
Wird die Entschwefelung bei Gegenwart von Sulfoeyansäure (nämlich durch Rhodanquecksilber) vorgenommen, so entsteht das bereits vor längerer Zeit von mir beschriebene Triphenylthiammelin:



Geschieht die Entschwefelung bei Gegenwart von Ammoniak, so entsteht eine neue Base, das Triphenylbiguanid:

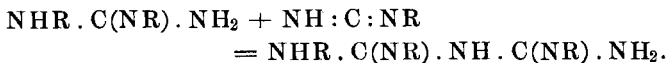


Letzteres mit Schwefelkohlenstoff auf 100° erhitzt, geht leicht und glatt in Triphenylthiammelin über:



Schliesslich erwähne ich, dass das Triphenyldicarbimid auch gebildet wird, und zwar als Hauptproduct, wenn man Diphenylguanidin längere Zeit im Oelbade auf 170° erhitzt. Die Veränderung, welche letzteres dabei durchmacht, habe ich bereits früher erläutert und kann hier darauf verweisen <sup>1)</sup>.

Auch für das Triphenylbiguanid habe ich noch eine andere Darstellung gefunden. Diphenylguanidin nämlich vereinigt sich, wie mit Phenylsenföhl, so auch mit dem diesem vergleichbaren Phenylcyanamid, wenn man gleiche Moleculargewichte beider in Aether gelöst, eine Woche sich selbst überlässt:

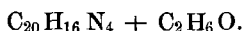


Triphenyldicarbimid. Triphenylguanylthioharnstoff (den ich im Folgenden der Kürze halber TG schreiben werde) wurde mit starkem Alkohol (da er in diesem nur sehr wenig löslich ist, fein zerrieben) am Rückflusskühler gekocht unter allmählichem Eintragen von frisch gefälltem Quecksilberoxyd, so lange bis die Entschwefelung vollendet war, nämlich bis eine Probe der Flüssigkeit durch ammoniakalische Silberlösung nicht mehr geschwärzt wurde.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 1066.

Die vom Schwefelquecksilber abfiltrirte Lösung enthält das Triphenyldicarbimid, welches in Alkohol ausserordentlich leicht löslich ist und bei dessen Verdunstung, solange es nicht ganz rein ist, als gelbes Harz zurückbleibt. Es wurde daher die kochende alkoholische Lösung mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure, dann mit etwas heissem Wasser versetzt, und das in feinen weissen Nadeln fallende Salz, welches in Wasser unlöslich, in Alkohol sehr schwer löslich ist, durch Auskochen mit verdünntem Weingeist gereinigt. Aus dem Chlorwasserstoffsalz erhält man die Base, indem man es mit Alkohol und kohlensaurem Natron digerirt, bis alles in Lösung gegangen ist, darauf Wasser zusetzt und mit Aether ausschüttelt. Nach dessen Verdunstung nimmt man mit Alkohol auf und erhält aus diesem die Base in schwach gelblichen, feinen, langen Nadeln, welche Krystall-Alkohol enthalten und daher an der Luft mit der Zeit trübe werden. Auch in Aether ist sie leicht löslich, mit violetter Fluorescenz. Sie schmilzt unter kochendem Wasser; einen einigermaassen scharfen Schmelzpunkt (70—74°) zeigt sie erst, wenn durch längeres Erhitzen auf 120° oder durch Kochen mit Wasser der Krystall-Alkohol ausgetrieben ist. Letzterer wurde besonders nachgewiesen, indem man in einem Kölbchen, durch welches ein langsamer Luftstrom strich, auf 120° erhitze und die abgehenden Dämpfe in concentrirte Schwefelsäure leitete. In dieser konnte dann, nach einigem Erwärmen, Aethylschwefelsäure nach bekannten Methoden nachgewiesen werden.

Die krystallisirte Base hat die Zusammensetzung:



Im Luftstrom bei 120° bis zu constantem Gewicht getrocknet, verliert sie 12.72 pCt. Alkohol; ber. 12.8.

Im Exsiccator getrocknet (wobei der Alkohol nicht entweicht) gab sie bei der Verbrennung 73.88 C, 6.25 H; ber. 73.74 C, 6.14 H.

Zur Stickstoffbestimmung diente eine Probe, welche durch Kochen mit Wasser von Alkohol befreit und dann im Exsiccator getrocknet war. Gef. 17.88, ber. 17.95 N.

Das Chlorwasserstoffsalz,  $C_{20}H_{16}N_4, HCl$ , wurde bereits beschrieben. Bei 100° getrocknet gab es 10.04 C, ber. 10.19.

Das Platinsalz  $C_{20}H_{16}N_4, HCl + \frac{1}{2} PtCl_4 + H_2O$  wird erhalten, indem man die alkoholische Lösung der Base in eine heisse alkoholische Platinchloridlösung giesst. Es fallen sofort schöne rothgelbe Kryställchen, die ihr Krystallwasser erst bei 150° verlieren. In dem exsiccatorrocknen Salz wurden gefunden 3.61  $H_2O$ ; ber. 3.36. Ferner 44.96 C, 3.57 H; ber. 44.90 C, 3.55 H. — Das bei 150° getrocknete Salz gab 46.54 C, 3.24 H, 19.11 Pt; ber. 46.47 C, 3.29 H, 18.79 Pt.

Das Schwefelsäure-Salz  $C_{20}H_{16}N_4, \frac{1}{2} H_2SO_4, H_2O$  fällt aus heisser alkoholischer Lösung der Base durch verdünnte Schwefelsäure

als krystallinisches Pulver. Zur Säure-Bestimmung wurde es mit Alkohol und Ammoniak digerirt, bis Alles in Lösung gegangen war, nach Zusatz von Wasser abgedampft und in der filtrirten wässrigen Flüssigkeit die Schwefelsäure gefällt. Gef. 12.66  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; ber. 12.06.

#### Andere Darstellung des Triphenyldicarbimids.

Die gleiche Base wurde in folgender Weise gewonnen. Diphenylguanidin wurde im Oelbade eine Stunde lang auf  $170-180^\circ$  erhitzt, wobei Ammoniak und Anilin entweichen. Die Schmelze löst sich leicht in Alkohol. Nach 24 Stunden hat sich etwas Tetraphenylmelamin abgesetzt, welches äusserst schwerlöslich ist. Die davon getrennte Flüssigkeit wird kochend mit Chlorwasserstoffsäure gefällt. Oder die Schmelze wird in Eisessig gelöst und mit heissem Wasser versetzt; das essigsäure Salz scheidet sich in Nadelchen ab, leicht löslich in Alkohol. Die Basis zeigt alle Eigenschaften, welche für dieselbe oben angegeben wurden: dasselbe Aussehen, leichte Löslichkeit in Alkohol und Aether, Fluorescenz der ätherischen Lösung, Schmelzpunkt  $70-74^\circ$ . Die pikrinsauren Salze haben den gleichen Schmelzpunkt  $53^\circ$ . In dem sehr schwerlöslichen Chlorwasserstoffsalz wurde gefunden 10.19 Cl; ber. 10.19.

Triphenylbiguanid. Wird die Entschwefelung von TG bei Gegenwart von Ammoniak ausgeführt, so nimmt die vorige Base (allerdings nur der geringere Theil derselben) im Moment der Entstehung Ammoniak auf und wird zu Triphenylbiguanid. Die Entschwefelung geschieht in diesem Falle vortheilhafter durch Silbersalz. TG wird mit Alkohol übergossen, die äquivalente Menge salpetersaures Silber und reichlich Ammoniak zugefügt und am Rückflusskühler eine Stunde erhitzt, in welcher Zeit die Reaction sich vollendet. Die Lösung wird vom Schwefelsilber getrennt, concentrirt und mit Wasser versetzt. Die harzig ausgeschiedenen Basen werden als Chlorwasserstoffsalze getrennt, von denen das des Triphenylbiguanids leicht, das andere schwer in Weingeist löslich ist, und ersteres durch Umkrystallisiren aus demselben Lösungsmittel gereinigt. Die daraus dargestellte Base ist leicht löslich in Alkohol, aus dem sie in schönen farblosen Prismen krystallisirt. Schmelzpunkt  $137^\circ$ . Sie hat die Zusammensetzung  $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_5$ .

	Gefunden	Berechnet
C	72.49	72.95
H	5.95	5.77
N	21.33	21.28

Das Chlorwasserstoffsalz,  $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_5, \text{HCl}$ , schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, krystallisirt daraus in Drusen dünner wetzsteinförmiger Prismen. Darin gefunden 9.57 Cl; ber. 9.71.

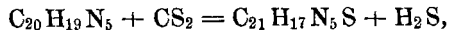
Das Platinsalz scheidet sich in körnigen rothgelben Krystallen schwerlöslich aus, wenn warme alkoholische Lösungen von Platinchlorid und dem Salzsäuresalz vermischt werden. Es enthält auch bei stark überschüssigem Platinchlorid auf ein Molekül der Basis nur ein halbes Molekül Platinchlorid. Das bei 100° getrocknete Salz hinterliess nach dem Glühen 18.63 Pt; ber. 18.24.

Das Salpetersäuresalz ist schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol; wir haben es nur in undeutlichen Krystallen erhalten können. Das Oxalsäuresalz ist leicht löslich in Wasser, wie in Alkohol. Das Essigsäuresalz ist ziemlich leicht löslich in heissem Wasser, mässig schwer in kaltem.

#### Andere Darstellung des Triphenylbiguanids.

9 g Diphenylguanidin und 7 g Phenylcyanamid wurden in Aether gelöst und in einer verstopften Flasche eine Woche stehen gelassen, wobei nur Spuren krystallinischer Ausscheidung auftraten. Nach Verdunstung des Aethers wurde der Rückstand mit verdünnter Salzsäure extrahirt, welche unverändertes Diphenylguanidin sowie das durch Polymerisirung des Phenylcyanamids entstandene Isotriphenylmelamin aufnimmt, und zur Entfernung etwa unveränderten Phenylcyanamids mit etwas Aether gewaschen. So bleibt chlorwasserstoffsaures Triphenylbiguanid zurück, welches aus Alkohol krystallisirt und dann in die Base verwandelt wurde. Diese zeigte den Schmelzpunkt 138° (das vorige Präparat 137°). Die Ausbeute lässt auch hier viel zu wünschen.

Die Identität der auf den zwei verschiedenen Wegen gewonnenen Körper konnte ferner durch folgende Reaction nachgewiesen werden, welche die geringsten Spuren von Triphenylbiguanid zu erkennen gestattet. Erhitzt man die Base mit Schwefelkohlenstoff auf 100°, so wird sie in Triphenylthiammelin verwandelt:



welches sehr leicht identificirt werden kann. Ich stelle dessen Eigenschaften hier nochmals zusammen. Es löst sich in Kalilauge und wird durch Kohlensäure gefällt. Löst man in Alkohol (worin es für sich sehr wenig löslich) unter Zusatz von etwas Kali und übersättigt kochend mit Salzsäure, so fällt das Salzsäuresalz in schimmern den quadratischen Blättchen. Löst man in Alkohol und Ammoniak und versetzt mit salpetersaurem Silber, so fällt ein eigelbes Silbersalz, löslich in Chloroform mit goldgelber Farbe.

Triphenylthiammelin aus TG. Wird das Additionsproduct von Diphenylguanidin und Phenylsenföl mit Alkohol erhitzt und nicht Quecksilberoxyd, sondern Rhodanquecksilber eingetragen, so gibt es Schwefelwasserstoff ab und nimmt dafür Sulfoeyansäure

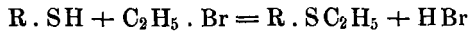
auf — es entsteht Triphenylthiammelin. Es ist dieses sogar die beste Darstellung des letzteren; immerhin bleibt sie weit hinter der theoretischen zurück, indem der grössere Theil von TG nur einfach entschwefelt wird. Aus 35 g TG und 40 g Rhodanquecksilber wurden höchstens 15 g des Thiammelins erhalten. Man gewinnt es, indem man einen reichlichen Ueberschuss von Natronlauge zufügt, von den Quecksilberverbindungen abfiltrirt, dann mit vielem Wasser versetzt (wodurch Triphenyldicarbimid als harzige Masse ausgeschieden wird) und nun Kohlensäure einleitet. Das niederfallende Thiammelin wird dann in bekannter Weise gereinigt. Es zeigte den richtigen Schmelzpunkt 238°. In seinem Chlorwasserstoffsalt wurde gefunden 17.40 Stickstoff, 8.59 Chlor; berechnet 17.15 Stickstoff, 8.71 Chlor.

Wie im Eingange hervorgehoben, war von besonderer Wichtigkeit die Frage, ob das Triphenyldicarbimid, auch wenn fertig gebildet, in gleicher Weise wie im Entstehungszustande Ammoniak oder Sulfo-cyansäure aufzunehmen vermag. Es zeigte sich, dass dies nicht der Fall ist.

1) Die Base mit alkoholischem Ammoniak auf 150° erhitzt blieb ganz unverändert. 2) Ihr Chlorwasserstoffsalt setzt sich mit Rhodankalium in alkoholischer Lösung um zu dem Rhodansalt: verfilzte seidenglänzende Nadelchen, farblos, schwerlöslich in Alkohol. Wird dieses mit Alkohol, noch unter Zusatz von Rhodankalium, auf 150° erhitzt, so findet keine weitere Veränderung statt; das so leicht zu erkennende Phenylthiammelin wird nicht einmal spurenweise gebildet. (Es sei gelegentlich bemerkt, dass auch Schwefelkohlenstoff auf die Basis ohne alle Wirkung ist (etwaiger Austausch von Imidgruppe oder NR gegen Schwefel); es tritt weder Sulfo-cyansäure noch Phenylsenföf auf). 3) Auch die Elemente des Wassers einzufügen (wie beim Dicyandiamid) gelang nicht; das Chlorwasserstoffsalt wurde vergeblich zu diesem Zweck mit Salzsäure und Alkohol mehrere Stunden auf 120° erhitzt.

Dagegen sollte man erwarten, dass das Triphenyldicarbimid im Entstehungsmoment Wasser aufnimmt, wenn es solches vorfindet — also bei der Entschwefelung, besonders, wenn als Lösungsmittel ein verdünnterer Weingeist zur Anwendung kommt. Das scheint auch zuzutreffen. Die alkoholischen Mutterlaugen des chlorwasserstoffsäuren Triphenyldicarbimids enthielten nämlich noch ein leichtlösliches Salz, welches bei Verdunstung des Lösungsmittels in ziemlich grossen Krystallen zurückbleibt. Leider war seine Menge doch zu gering, um es von anhaftenden, klebrigen Massen durch Umkrystallisiren zu befreien. — Um die gesuchte Verbindung, den Triphenylguanylharnstoff in anderer Weise aus TG zu erhalten (Ersetzung von Schwefel durch

Sauerstoff) wurde noch der folgende, in ähnlichen Fällen bewährte Weg versucht:



TG mit Bromäthyl und Alkohol auf 100° erhitzt lieferte das Bromwasserstoffsalz des entsprechenden Mercaptids in schönen Krystallen. Dieses mit alkoholischem Kali am Rückflusskühler gekocht wurde jedoch vollständig zerstört, man erhielt u. A. Diphenylguanidin und Diphenylharnstoff. Weniger heftig wirkt concentrirte Salzsäure. Nach einstündigem Erhitzen mit solcher im Einschmelzrohr im Wasserbade trat starker Geruch nach Mercaptan auf; es blieb ein Salz, welches aus Alkohol krystallisirt dem durch Quecksilberoxyd erhaltenen anscheinend gleich — aber es enthielt noch Schwefel und konnte nicht gereinigt werden. Jedenfalls hat es Schwierigkeiten, die Spaltung des Mercaptids zu vollenden, ohne dass weiterer Zerfall eintritt. Die Sache erschien nicht wichtig genug, um sie weiter zu verfolgen.

## 259. B. Rathke: Nachträgliche Notizen über Melamine.

[Aus dem chem. Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 11. Juni.)

Klason hat gezeigt, dass Melam mit Natronlauge erhitzt in Ammelin verwandelt wird. Ersetzt man die Natronlauge durch Ammoniak, so geht es in das ihm noch näher stehende Melamin über.



Daneben wird allerdings auch hier Ammelin in beträchtlicher Menge erzeugt, indem das Ammoniak als Alkali wirkt.

Dieser Versuch ist zwar mit rohem Melam schon von Volhard ausgeführt worden, doch wissen wir jetzt, dass solches bereits viel Melamin als unlösliches Rhodansalz enthält, was zu einer Täuschung hätte führen können. Reines Melam, nach Klason aus der Rhodan-ammonium-Schmelze durch kochende verdünnte Salzsäure ausgezogen und durch Natronlauge kalt gefällt, wurde mit 30procentigem Ammoniak auf 150° erhitzt, zur Trockne gedampft und mit Wasser aufgenommen, wobei das Ammelin zurückbleibt. Die Lösung enthält das Melamin, welches durch Ueberführung in das schwerlösliche schwefelsaure Salz sofort rein erhalten wird.