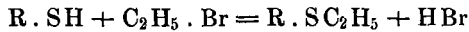


Sauerstoff) wurde noch der folgende, in ähnlichen Fällen bewährte Weg versucht:



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.)

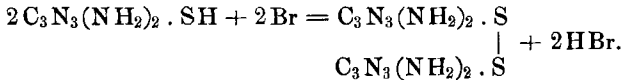
Klason hat gezeigt, dass Melam mit Natronlauge erhitzt in Ammelin verwandelt wird. Ersetzt man die Natronlauge durch Ammoniak, so geht es in das ihm noch näher stehende Melamin über.



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.

Löst man Thiammelin in verdünnter Bromwasserstoffsäure und fügt in der Kälte Bromwasser hinzu, so wird dieses sofort entfärbt und nach kurzer Zeit beginnt ein unlösliches farbloses schweres krySTALLINISCHES Pulver sich abzuschneiden. Die Reaction verläuft fast quantitativ. Sobald die Farbe des allmählich zugesetzten Bromwassers nicht mehr verschwindet, wird sofort mittelst der Saugpumpe filtrirt und ausgewaschen, weil die neue Verbindung gegen Säuren selbst in der Kälte einigermaassen empfindlich ist. Dieselbe ist aus dem Thiammelin durch Entziehung von Wasserstoff entstanden.



Ich schlage vor, sie als Dithiammelid zu bezeichnen. Die Substanz hält Brom sehr hartnäckig zurück ¹⁾; dass indess dasselbe nicht zu ihrem Bestande gehört, ergibt sich schon daraus, dass man den gleichen, durch die physikalischen Eigenschaften und das sehr charakteristische chemische Verhalten leicht zu identificirenden Körper auch erhält, wenn man Thiammelin in verdünnter Schwefelsäure löst und Natriumnitrit hinzufügt. Zur Darstellung eignet sich dieses Verfahren übrigens nicht. — Die Verbindung löst sich in Säuren bei gelindem Erwärmen zunächst klar auf, bald aber findet Abscheidung von Schwefel statt. Die Flüssigkeit enthält jetzt Thiammelin und Ammelin; die Zersetzung verläuft (freilich nicht ganz glatt) nach folgender Gleichung:



Durch Kochen mit kohlen-saurem Natron wird das Dithiammelid nicht verändert. Dagegen löst es sich in ätzenden Alkalien auf — indess erst beim Erwärmen und mit bemerkenswerther Langsamkeit.

Geruch nach Ammoniak tritt dabei nicht auf, überhaupt findet keine Veränderung statt und nach dem Erkalten kann durch Essigsäure, auch schon durch längeres Einleiten von Kohlensäure die ursprüngliche Substanz wieder gewonnen werden.

Löst man in kochender Natronlauge und trägt Zinkstaub ein (wobei in Folge einer Nebenreaction sich sogleich Ammoniakgeruch bemerklich macht), so findet Reduction zu Thiammelin statt, welches aus der filtrirten Flüssigkeit durch Essigsäure zu fällen ist. Dass die ursprüngliche Substanz diese Veränderung erfahren hat, giebt sich dadurch zu erkennen, dass sie jetzt sich ohne Schwefelabscheidung in Säuren löst und dass in dieser Lösung Bromwasser wieder unter Entfärbung einen Niederschlag erzeugt.

¹⁾ Demgemäss ist auch das Gewicht des Productes nicht geringer, als das des angewandten Thiammelins, wie die Gleichung erwarten lässt, sondern grösser. Aus 0.887 g erhalten 0.920 (bei 100° getrocknet).

Lassen Entstehung und Verhalten über die Natur der Verbindung schon kaum mehr einen Zweifel, so wird dieselbe durch die Analyse in ausreichender Weise bestätigt, wenngleich es sich als unmöglich erwies, die Substanz in vollkommen reinem Zustand zu erhalten. In bereits beschriebener Weise dargestellt enthielt sie noch 6 pCt. Brom. Um dieses, wenn möglich, zu entfernen, wurde sie längere Zeit mit verdünnter Sodalösung gekocht, nach dem Auswaschen dann bei 120° getrocknet bis zu constantem Gewicht, welches erst nach mehreren Stunden erreicht wurde. Auch jetzt wurden noch 3.4 pCt. Brom gefunden und röthete die Substanz feuchtes Lakmuspapier. Die Analyse ergab folgende Zusammensetzung:

	Gefunden	$C_3H_4N_5S$	Ber. (s. u.)
C	23.87	25.30	23.99 pCt.
H	2.98	2.82	2.90 »
N	46.69	49.37	46.80 »
S	21.51	22.54	21.37 »
Br	3.40	—	3.40 »
O	(1.55)	—	1.55 »

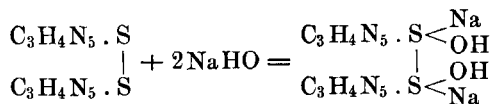
Berechnet man das Brom als Bromwasserstoff, den Sauerstoff als Wasser, so bestand die Substanz aus 3.44 HBr, 1.74 H₂O und 94.82 C₃H₄N₅S. Hiernach sind die Zahlen der letzten Columne berechnet. Aehnliche, der theoretischen Zusammensetzung jedoch näher kommende Zahlen wurden bei einer anderen Probe erhalten, die aus einer chlorwasserstoffsäuren Lösung von Thiammelin durch Brom gefällt und noch feucht 10 Minuten mit kohlen-saurem Natron gekocht worden war. Sie gab 24.72 Kohlenstoff, 3.38 Wasserstoff, 47.13 Stickstoff, 2.04 Chlor (frei von Brom; 0.0266 Halogensilber hinterliessen 0.0200 Silber).

Noch mögen folgende Beobachtungen angeführt werden. In der Meinung, es möchte das Brom vielleicht nicht als Bromwasserstoff zurückgehalten werden, sondern etwa an Schwefel gebunden sein, versuchte ich dasselbe durch eine gelinde Reduction zu entziehen, indem ich in Natron löste und mit etwas Harnstoff kochte, dann durch Essigsäure fällte. Aber auch hier war die Reduction bereits zu weit gegangen, es war (wie durch Zinkstaub) wesentlich Thiammelin entstanden — denn die Substanz löste sich in heisser Salzsäure jetzt fast ohne Schwefelabscheidung. Es ist nöthig dazu zu bemerken, dass die bloß in kochender Natronlauge gelöste und (um alle reducirende organische Substanz zu vermeiden) nicht durch Essigsäure, sondern durch Kohlensäure gefällte Substanz beim Kochen mit Säuren die Schwefelabscheidung noch in unverminderter Stärke zeigte.

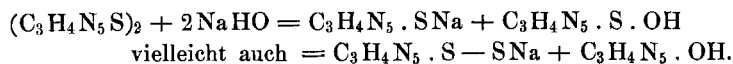
Die Zersetzung durch Säuren versuchte ich quantitativ zu verfolgen, um auf solche Weise eine Bestätigung für die Constitution zu erhalten.

Nach der oben gegebenen Gleichung sollte beim Kochen mit Salzsäure genau die Hälfte des Schwefels als solcher niederfallen (A), und die andere Hälfte (B) als chlorwasserstoffsäures Thiammelin in Lösung bleiben. Beide wurden bestimmt, die letztere nach Oxydation durch Salpetersäure als Schwefelsäure. Das Verhältniss A : B fand ich in zwei Proben 1:2.1 und 1:2.3. Das erklärt sich dadurch, dass in der vom Schwefel abfiltrirten Flüssigkeit unmittelbar Schwefelsäure nachgewiesen werden konnte; es hatte also gleichzeitig eine Oxydation von Schwefel zu Schwefelsäure und Reduction von Dithiammelid zu Thiammelin stattgefunden, welche Vorgänge beide die Menge der in Lösung bleibenden Schwefelverbindungen, also B, erhöhen mussten.

Sehr auffallend bleibt die Löslichkeit des Dithiammelids in Alkalien. Dieselbe kann wohl nur so erklärt werden, dass NaHO als Na und OH sich anlagert, sei es, dass der Schwefel vierwerthig wird:



oder dass eine Spaltung eintritt unter Bildung von zwei verschiedenen Producten:

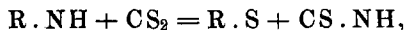


Bei Untersuchung des 1-*eso*-Triphenylmelamins (Schmp. 221⁰) machte ich die merkwürdige Beobachtung¹⁾, dass dasselbe durch Erhitzen mit Alkohol und wenig Ammoniak auf 150⁰ in das isomere normale oder 3-*exo*-Triphenylmelamin (Schmp. 228⁰) umgewandelt, also Phenyl aus einem innerhalb des Cyanrings stehenden NH in ein ausserhalb stehendes hinübergeführt wird. Der Mechanismus dieses Vorganges wurde am angeführten Ort erklärt. Ich habe seitdem eine weitere Beobachtung ganz ähnlicher Art gemacht. Als Isotriphenylmelamin (3-*eso*-; Schmp. 185⁰) mit Schwefelkohlenstoff einige Stunden auf 150⁰ erhitzt wurde, konnten neben Sulfo-cyansäure und Phenylsenföhl nachgewiesen werden das zum 1-*eso*-Triphenylmelamin gehörige Triphenylthiammelin, welches ich früher beschrieben habe²⁾, und normales Triphenylmelamin. Es waren also 2 und endlich 3 Phenyle aus dem Ringe hinausgewandert. Es ist das offenbar

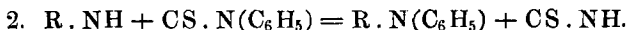
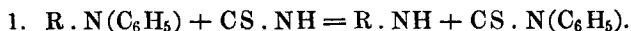
¹⁾ Diese Berichte XXI, 870.

²⁾ Diese Berichte XX, 1065.

so zu denken. Zunächst wird ein (äusseres) Imid gegen Schwefel ausgetauscht:



worauf dann die Sulfo-cyansäure Phenyl für Wasserstoff erst aufnimmt, dann wieder hergibt, und so fort, und auf diese Weise es aus den inneren Imidgruppen in die äusseren hinüberträgt:



Der Nachweis geschah in folgender Weise. Der Schwefelkohlenstoff wurde von der festen Masse abgossen (er hinterliess nach dem Verdunsten das Senföl) und diese in alkoholischem Kali gelöst und mit Wasser versetzt, wodurch ein schwefelfreier Niederschlag fällt. Die alkalische Flüssigkeit enthält Sulfo-cyankalium, ferner Triphenylthiamelin, welches durch Essigsäure niedergeschlagen und zur Reinigung in das Chlorwasserstoffsalz verwandelt wurde. Durch seine überaus charakteristischen Eigenschaften konnte es leicht identificirt werden. Aus 6 g Isotriphenylmelamin gewann ich $\frac{1}{2}$ g. — Aus obigem schwefelfreiem Niederschlag liess sich nichts isoliren, er wurde daher mit rauchender Salzsäure 3 Stunden auf 150° erhitzt. Es konnte jetzt neben ein wenig Normal-Triphenylmelamin (Schmp. 228°), welches der Zersetzung entgangen war, aus solchem gebildete Cyanursäure in namhafter Menge gewonnen werden. (Die isomeren Phenylmelamine liefern bekanntlich, in gleicher Weise behandelt, phenylirte Isocyanursäuren.)

Wenn die oben gemachte Annahme, dass der Transport des Phenyls durch Senföl und Sulfo-cyansäure vermittelt werde, richtig ist, so musste ganz die gleiche Umwandlung wie durch Schwefelkohlenstoff auch erreicht werden, indem ich Isotriphenylmelamin mit Benzol und (wenigen Tropfen) Phenylsenföl auf 150° erhitzte. In der That konnte auch hier sowohl das Thiamelin als das normale Melamin nachgewiesen werden, letzteres theils direct, theils durch Ueberführung in Cyanursäure.

Normales Triphenylmelamin wurde bei 150° weder durch Schwefelkohlenstoff noch durch Phenylsenföl angegriffen. Bei 180° wirkte ersterer ebenfalls gar nicht, das Senföl ein wenig ein, und zwar unter Zerstörung, nämlich Bildung von Thiocarbanilid.

Ich glaubte früher gelegentlich beobachtet zu haben¹⁾, dass normales Triphenylmelamin, in Form seines Platinsalzes mit Zink-

¹⁾ Diese Berichte XXI, 872.

staub und Alkohol erhitzt, in eine neue Base vom Schmp. 146° verwandelt werde, in der ich ein Hydrirungsproduct vermuthete. Dieser Versuch war mit einer sehr geringen Substanzmenge angestellt worden, und zwar in der Absicht, aus unreinem Material durch das Platinsalz hindurch reine Base zu gewinnen. Ich habe ihn seitdem wiederholt, in grösserem Maassstabe und mit solcher Substanz, über deren Natur und Reinheit kein Zweifel bestand, dargestellt theils nach meinem früheren Verfahren, theils aus Cyanurchlorid und Anilin. Immer habe ich aber dabei die ursprüngliche Substanz ganz unverändert wieder erhalten (Schmp. 228°). Und selbst als die Base, in absolutem Alkohol gelöst, kochend mit Natrium behandelt wurde, war das Resultat das gleiche. Es scheint also dieses Melamin, und vermuthlich sämmtliche Melamine, der Hydrirung nicht fähig zu sein.

Ebenso wenig gelang es, in das normale Triphenylmelamin Aethyl einzuführen, mochte nun mit Bromäthyl allein oder mit Bromäthyl und Alkohol, mit oder ohne Zusatz von Natron, auf 130° erhitzt werden. Nach fractionirter Krystallisation aus Alkohol zeigten die ersten wie die letzten Fractionen fast unveränderten Schmelzpunkt und ihre Platinsalze sehr nahezu den dem Triphenylmelamin zukommenden Platingehalt.

280. Ernst Beckmann: Zur Isomerie der Aldoxime. V.¹⁾

(Eingegangen am 12. Juni.)

Im Eingang zu einer früheren Mittheilung²⁾ habe ich darauf hingewiesen, dass die von Victor Meyer und K. Auwers für die Erklärung der isomeren Benzildioxime gemachten theoretischen Annahmen zu einer Deutung der Benzaldoxime nicht genügen würden, wenn in beiden Fällen structuridentische Verbindungen vorlägen. Gleichzeitig machte ich darauf aufmerksam, dass die Isomerie structuridentischer Benzaldoxime erklärlich wird, wenn man die stereochemischen Betrachtungen von van't Hoff und J. Wislicenus über doppelt gebundene Kohlenstoffatome auf die Doppelbindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff in folgender Weise ausdehnt.

¹⁾ Diese Berichte XXII, 1588.

²⁾ Diese Berichte XXII, 430.