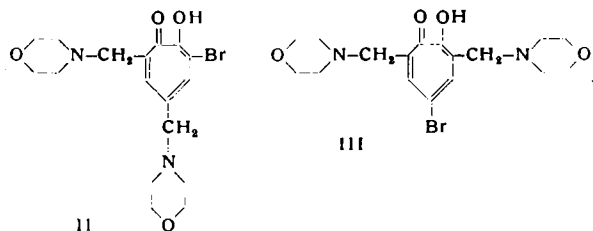


Auch substituierte Tropolone sind der Mannich-Reaktion zugänglich, was an Bromtropolon nachgewiesen wurde. Man kann also den Morpholinyl-methyl-Rest in bestimmte Stellungen dirigieren, indem man andere reaktive Stellen des Tropolons (z. B. durch Brom) blockiert und erhält so II bzw. III.



Die Ausbeuten an II (67 % d.Th.) und III (55 % d.Th.) zeigen, daß die Methode auch bei Brom-tropolonen brauchbar ist. Da Mannich-Verbindungen vielerlei Reaktionen zugänglich sind⁹⁾, dürfte auch die Verknüpfung anderer organischer Reste mit dem Tropolon-Kern so möglich sein.

Beschreibung der Versuche¹⁰⁾

3,5,7-Trimorpholinyl-methyl-tropolon (I). 1 g frisch bereitetes Tropolon¹¹⁾ wurde unter schwacher Erwärmung im Wasserbad in 2,6 g Morpholin gelöst. Nach dem Abkühlen wurden 2,6 g einer 35proz. wäßrigen Formalin-Lösung in kleinen Anteilen zugegeben, wobei jedesmal Erwärmung auftrat. Nach Zugabe der gesamten Formalin-Lösung wurde die homogene Flüssigkeit noch etwa 5 Min auf 60 °C erwärmt, wobei sie sich goldgelb färbte. Bei langsamer Abkühlung erstarrte das Reaktionsgemisch zu einer goldgelben Kristallmasse, die scharf abgesaugt wurde. Rohausbeute 2,9 g (84 % d.Th.). Es wurde aus Petroläther (Kp 90–125 °C) mit etwas Essigester umkristallisiert, wobei sich langsam grobe, gelbe Kristalldrusen ausschieden; Fp 110 °C.

$C_{22}H_{23}O_5N_3$ (419,51) Ber. C 62,95 H 7,93 N 10,06
Gef. C 62,56 H 7,86 N 9,65

3-Brom-5,7-dimorpholinyl-methyl-tropolon (II). 0,75 g 3-Bromtropolon¹¹⁾ wurden unter Erwärmung in 0,7 g Morpholin gelöst. In die noch warme Mischung wurden unter Rühren 0,9 g einer 35proz. wäßrigen Formalin-Lösung eingetropft, worauf noch etwa $\frac{1}{2}$ h auf dem Wasserbad erhitzt wurde. Nachdem die Mischung über Nacht bei Zimmertemperatur gestanden hatte, wurde sie im Vakuum vom Wasser befreit. Der Rückstand wurde in der Wärme in Essigester gelöst und mit Petroläther (Kp 40–70 °C) bis zur Trübung versetzt. Es schied sich etwas amorphes Produkt aus, von dem abfiltriert wurde. Nach einigen Tagen trat Kristallisation ein; Rohausbeute etwa 1 g gelbe Kristalldrusen (67 % d.Th.). Zweimaliges Umkristallisieren aus Essigester ergab gelbe Kristalle, die bei 157–158 °C unter Bräunung schmolzen.

$C_{17}H_{23}O_4N_2Br$ (399,29) Ber. C 51,13 H 5,81 N 7,02 Br 20,01
Gef. C 50,88 H 5,80 N 7,01 Br 20,38

5-Brom-3,7-dimorpholinyl-methyl-tropolon (III). In der gleichen Weise wie 3-Bromtropolon ließ sich 5-Bromtropolon¹¹⁾ umsetzen. Aus 0,5 g 5-Bromtropolon wurden etwa 0,6 g (55 % d.Th.) Rohprodukt erhalten, die aus Essigester umkristallisiert wurden. Fast farblose Kristalle, Fp 173 °C (Zers.).

$C_{17}H_{23}O_4N_2Br$ (399,29) Ber. C 51,13 H 5,81
Gef. C 51,01 H 5,85

Herrn Prof. Dr. Lettré, der mir diese Arbeit ermöglichte, möchte ich meinen besonderen Dank aussprechen.

Eingeg. am 7. August 1954 [Z 123]

Analytische Bestimmung von Melamin

Von Dr. ERNST DOEHLEMANN

Süddeutsche Kalkstickstoff-Werke A. G. Trostberg/Obb.

Bei der Melamin-Herstellung¹²⁾ treten als Nebenprodukte Ammelin, Ammelid, ferner Verbindungen wie Melam, Melem und Melon auf, sog. Desaminierungsprodukte, die das Melamin verunreinigen und bei der quantitativen Bestimmung berücksichtigt werden müssen.

Bei den bisher bekannt gewordenen Methoden zur Bestimmung von Melamin, Ammelin, Ammelid usw.¹³⁾ wird meist Pikrin-

säure¹⁴⁾ als Fällungsmittel verwendet. Für eine quantitative Bestimmung sind die Fällungen jedoch meist zu wenig schwer löslich und die Selektivität zu gering. Eine Fällungsmethode mit Oxalsäure¹⁵⁾ zeigt ebenfalls bedeutende Mängel.

Eine andere Bestimmungsmethode basiert auf der schwachen Alkalität des Melamins, das mit starken Säuren Salze bildet. Charakteristisch ist die geringe Löslichkeit des Sulfats und Nitrats, welche aber auch nur eine qualitative Bestimmung zulassen.

Mit Hilfe der potentiometrischen Titration läßt sich Melamin quantitativ titrieren. Der Umschlagspunkt liegt bei pH 3 bis 4. Als Indikator-Elektrode eignet sich eine Antimon- oder Glaselektrode, als Meßinstrument eine der handelsüblichen Apparaturen mit Meßbrücke und genauem Anzeigeinstrument, für hochohmige Glaselektroden eine Apparatur mit Röhrenvoltmeter. Man verwendet zweckmäßig eine 1n Schwefelsäure, damit die zu titrierende Lösung nicht unnötig verdünnt und die Titrationskurve nicht zu flach wird.

Bei der Titration stören weder Cyanamid und Dicyandiamid noch Guanidin-Salze, Ammelin, Ammelid, Ammonsalze und Alkalisalze. Calcium-Salze, namentlich die des Cyanamids und der Cyanursäure stören. Die in Wasser fast unlöslichen Desaminierungsprodukte scheidet man daher vorher ab, ebenso das in kalten und neutralen Lösungen fast unlösliche Ammelin und Ammelid.

Man verreibt etwa 5 g Substanz solange, bis alles durch ein Sieb mit 1600 Maschen pro cm^2 geht. Diese feinpulverige Substanz wird nochmals gut vermischt, davon 1 g eingewogen und mit 400 cm^3 Wasser 2 bis 3 min gekocht. Die Lösung saugt man über ein gewogenes Papierfilter ab und bestimmt den Rückstand quantitativ (Gewichtsveränderungen des Papiers werden mittels Blindversuch bestimmt!), der meist aus Desaminierungs-Produkten und mechanischen Verunreinigungen besteht. Das Filtrat kühlt man auf mindestens 20° ab und läßt es so rd. 2 Stdn. stehen. Der hierbei u. U. auftretende Niederschlag wird wie oben filtriert und bestimmt. Er besteht vorwiegend aus Ammelin (und Ammelid).

Das Filtrat wird quantitativ mit wenig Waschwasser in einen 500- cm^3 -Meßkolben gespült, den man bis zur Marke auffüllt.

Zur Titration verwendet man 100 cm^3 , als Titrationsflüssigkeit 1n Schwefelsäure (2- cm^3 -Mikrobürette, unterteilt in 0,01 cm^3). Als Meßelektrode dient eine Antimon-Elektrode, welche mit einer Kalomel-Bezugselektrode zusammengeschaltet wird. Durch Einleiten von CO_2 -freier Luft und durch Rührung wird das Einstellen des Potentials beschleunigt. Vor Beginn der Titration liegt das Potential über 350 mV, am Endpunkt um 150 mV. Zu Beginn titriert man mit 0,1 cm^3 , bis das Potential auf etwa 250 mV abgesunken ist. Dann titriert man mit 0,02 cm^3 weiter (bei sehr wenig Melamin mit 0,01 cm^3), bis der Neutralisationspunkt überschritten ist. Die Titrationswerte trägt man untereinander in eine Tabelle ein, wobei die größte Differenz des Potentials den Endpunkt angibt. Durch Interpolieren mit den benachbarten Differenzen läßt sich größere Genauigkeit erzielen.

1 Mol H_2SO_4 reagiert mit 2 Mol Melamin. Mithin entspricht 1 cm^3 1n H_2SO_4 $\frac{1}{1000}$ Mol Melamin, also 0,1261 g Melamin. Die Methode arbeitet mit etwa 0,2 bis 0,3 % Genauigkeit, wenn der Faktor der Schwefelsäure vor jeder Titration bestimmt wird.

Die Antimon-Elektrode ist von Zeit zu Zeit mit einem feinen Polierpapier zu reinigen und hierauf sorgfältig mit dest. Wasser zu spülen, da auftretende Beläge die Einstellung verzögern und die Titration erschweren. Die Bildung des Melaminsulfat-Niederschlags in konzentrierteren Lösungen tritt oft etwas verzögert ein, wodurch beim Titrieren ein Knickpunkt entstehen kann. Auf das Endresultat hat dieser Effekt jedoch keinen Einfluß. Zur genaueren Bestimmung der Filtrationsrückstände können diese mit kalter, verdünnter Natronlauge behandelt werden. Aus der Natronlauge läßt sich Ammelin + Ammelid durch vorsichtiges Neutralisieren ausfällen.

Eingeg. am 29. Juli 1954 [Z 121]

⁹⁾ F. F. Blicke, Org. Reaktionen 1/318 ff., 4. Aufl. [1947].

¹⁰⁾ Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

¹¹⁾ J. W. Cook, A. R. Gibb, R. A. Raphael u. A. R. Somerville, J. chem. Soc. [London] 1951, 503.

¹²⁾ F. Kaess u. E. Vogel, Chemie-Ing.-Techn. 26, 380 [1954].

¹³⁾ Zusammenstellung in Houben-Weyl: Die Methoden der Organischen Chemie, IV. Aufl., Bd. 2, S. 565–567, Thieme, Stuttgart 1953.

¹⁴⁾ Bios (1947). Final Report No. 1065, item 22 (London: H. M. S. O.). A. A. Korinfski, Zavod Lab. 11, 816 [1945]; Chem. Abstr. 40, 7071 [1946]; Zavod Lab. 12, 418 [1946]; Chem. Abstr. 41, 1179 [1947]; G. V. Zavarow, Kimicheskaya Prom. 2, 21 [1945]; Chem. Abstr. 40, 2088 [1946].

¹⁵⁾ J. Liebig, Ann. Chem. 10, 23 [1834]; A. Ostrogovich, Gazz. chim. ital. 65, 566 [1935]; Chem. Abstr. 30, 465 [1936]. J. R. Steele, J. H. Glover u. H. W. Hodgson, J. appl. Chem. 2, 296 [1952].