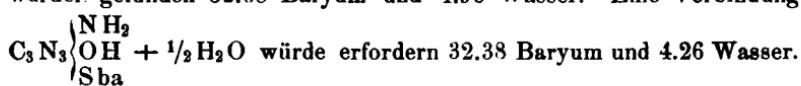


nur eben ausreichte. Das über Schwefelsäure getrocknete Salz verlor sein Krystallwasser bei 120°. Auf 100 Theile wasserfreie Substanz wurden gefunden 32.68 Baryum und 4.96 Wasser. Eine Verbindung

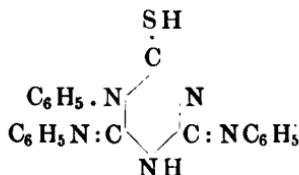


Eine solche könnte entstehen durch Vereinigung von Dicyandiamid mit Kohlenoxysulfid oder aus Thiammelin durch Austausch einer Amidgruppe gegen ein Hydroxyl. Mehrfache Versuche, einen solchen Austausch auf anderem Wege herbeizuführen, blieben erfolglos.

227. B. Rathke: Ueber Triphenylthiammelin und ein drittes Triphenylammelin.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut zu Marburg.]
(Eingegangen am 29. März.)

Vor einigen Jahren habe ich¹⁾ eine schwefelhaltige Basis $\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(\text{NC}_6\text{H}_5) \cdot \text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5)$, das Triphenylthiodicyandiamin, beschrieben, welche sich durch Vereinigung von Diphenylguanidin mit Phenylsenföl bildet. Erhitzt man diese Substanz auf 150°, so schmilzt sie unter Zersetzung; das eine der hierbei entstehenden Producte hat für mich jetzt ein erneutes Interesse gewonnen, da es sich als phenyliertes Thiammelin erwiesen hat, welches in seinem chemischen Verhalten mit dem Thiammelin selbst die grösste Aehnlichkeit zeigt. Im Folgenden wird der Nachweis geführt werden, dass es wahrscheinlich die durch nachstehende Formel ausgedrückte unsymmetrische Constitution besitzt



und zu dem bereits bekannten Tetraphenylmelamin in naher Beziehung steht.

Es ist gleichgültig, ob man nur eben zum Schmelzen erhitzt, oder längere Zeit bei der Temperatur von 140—150° erhält. Es ist dann

¹⁾ Diese Berichte XII, 774.

eine weiche, gelbe Masse entstanden, welche enthält: Diphenylschwefelharnstoff und Phenylthiammelin, beide löslich in Kalilauge und durch Kohlensäure daraus fällbar; schwefelfreie Basen, leicht löslich in wässriger Salzsäure; endlich Sulfocyanäure an diese Basen gebunden. Folgendes Trennungsverfahren fand ich am zweckmäßigsten. Die Schmelze wird in wenig Alkohol gelöst, mit einem namhaften Ueberschuss von concentrirter Kalilauge vermischt und in Wasser gegossen. Eine zähe Masse scheidet sich aus; in die davon getrennte Flüssigkeit wird ein Strom von Kohlensäure geleitet, die flockige Ausscheidung in Alkohol unter Zusatz der erforderlichen Menge Kali gelöst, und kochend mit concentrirter Salzsäure versetzt. Es fällt das chlorwasserstoffsaure Phenylthiammelin in kleinen Blättchen aus, welche in Alkohol wie in Wasser selbst bei Kochhitze fast unlöslich sind und daher von dem Diphenylschwefelharnstoff durch Ausziehen mit heissem Weingeist leicht befreit werden können.

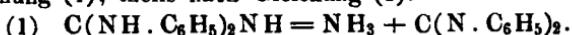
Auch die schwefelfreien Basen haben für uns Interesse. Sie sind enthalten in der zähen Masse, welche von Kali ungelöst gelassen wurde. Dieselbe zeigt ein sehr eigenthümliches Verhalten; sie ist nämlich sehr leicht löslich in Alkohol, sehr leicht auch in verdünnter Chlorwasserstoffsäure, erfährt aber in diesen Lösungen allmählich (besonders in der Wärme) eine Veränderung, und es entsteht eine Basis, welche fast unlöslich in Alkohol und deren Salzsäuresalz fast unlöslich in kochendem Wasser, leicht löslich aber in Alkohol ist. Durch dieses Verhalten und durch ihren Schmelzpunkt, der bei 217° liegt, ist dieselbe bereits charakterisiert als Tetraphenylmelamin und wurde als solches erwiesen durch eine Chlorbestimmung des Salzsäuresalzes (gefunden 7.45, berechnet 7.61 pCt. Chlor). Das Tetraphenylmelamin hat A. W. Hofmann¹⁾ dargestellt durch Erhitzen von Diphenylguanidin. Ich muss sogleich bemerken, dass in der hierbei entstehenden Schmelze diese Base ebenfalls noch nicht fertig gebildet sein kann, denn sie löst sich sehr leicht in Alkohol und scheidet erst im Laufe einiger Tage die schwer löslichen Krystalle aus, welche auch keineswegs das Hauptproduct bilden²⁾.

Den Vorgang wird man daher in folgender Weise interpretiren dürfen. Das Ausgangsmaterial, das Additionsproduct von Phenylsenföl und Diphenylguanidin, zerfällt bei seinem Schmelzpunkt zunächst

¹⁾ Diese Berichte VII, 1737.

²⁾ Das Hauptproduct ist vielmehr eine in Alkohol leicht lösliche Base $C_6H_5N : C < \begin{matrix} NH \\ | \\ N.C_6H_5 \end{matrix} > C : NC_6H_5$, entstanden durch Vereinigung von je 1 Mol. Phenylcyanamid und Diphenylcarbamid. Nach einer Untersuchung des Herrn R. Oppenheim, über welche bald berichtet werden soll, bildet dieselbe sich auch, wenn das obige Additionsproduct von Diphenylguanidin und Phenylsenföl mittels Quecksilberoxyd entschwefelt wird.

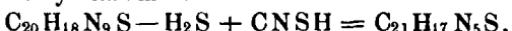
wieder in diese beiden Componenten; darauf weiter das Diphenylguanidin (ebenso als wenn es für sich allein erhitzt wird), theils nach Gleichung (1), theils nach Gleichung (2):



Durch Vereinigung von 2 Molekülen Phenylcyanamid mit 1 Molekül Diphenylcarbimid entsteht sodann Tetraphenylmelamin. Ferner verbindet sich in unserem Fall 1 Molekül Phenylsenföl mit 2 Molekülen Phenylcyanamid zu 1 Molekül Triphenylthiammeliin; ein grösserer Theil des Senföls vereinigt sich aber mit Anilin zu Diphenylschwefelharnstoff. Daneben entstehen noch andere Producte in beträchtlicher Menge, über welche ich keine Auskunft zu geben vermag.

Die Ausbeute an Phenylthiammeliin lässt sehr zu wünschen. Aus 100 g der Verbindung von Diphenylguanidin mit Senföl (oder auch eines Gemisches beider) wurden ca. 15 g des schwer löslichen salzauren Salzes gewonnen. Etwa das gleiche Resultat erhielt ich, als ich 2 Moleküle des krystallisierten (hydratischen) Phenylcyanamids mit 1 Molekül Phenylsenföl im Kölbchen eine Stunde lang im Oelbad erhielt. Auf einem dritten Wege wird die Verbindung erhalten, wenn man Tetraphenylmelamin mit Schwefelkohlenstoff einige Stunden auf 150° erhitzt; es tritt Schwefel an die Stelle der Atomgruppe N.C₆H₅, unter gleichzeitiger Bildung von Phenylsenföl. Leider hat diese Reaction (welche auch nicht glatt verläuft) nur ein theoretisches Interesse, weil das Tetraphenylmelamin selbst nur schwer in grösserer Menge zugänglich ist.

Durch die schwierige Beschaffung des Materials bin ich im Fortschreiten der Arbeit sehr gehindert worden; schliesslich aber, als dieselbe schon fast beendet war, wurde eine ergiebigere Darstellung der schwefelhaltigen Base aufgefunden, und zwar gelegentlich der bereits erwähnten Untersuchung des Hrn. Oppenheim. Wird nämlich das Additionsproduct von Phenylsenföl und Diphenylguanidin durch längeres Kochen mit Rhodanquecksilber in alkoholischer Lösung entschwefelt, so verbindet sich der hierbei bleibende Rest des Moleküls mit der gleichzeitig freiwerdenden Sulfocyanäure und erzeugt das gewünschte Phenylthiammeliin:



Das Triphenylthiammeliin ist löslich in kaustischen Alkalien und wird aus dieser Lösung durch Kohlensäure oder Essigsäure in farblosen Flocken gefällt. In dieser Weise erhält man es aus seinem mehr erwähnten Chlorwasserstoffsalz, nachdem dasselbe in wässriger Natronlauge aufgelöst worden ist. Die Base schmilzt bei 238°. Sie löst sich sehr schwer in Alkohol, selbst in der Wärme, dagegen ziemlich leicht in Chloroform, aus dem sie beim Verdunsten in Blättchen krystallisiert. Besonders charakteristisch ist das Chlorwasserstoff-

salz. Es fällt in glänzenden quadratischen Blättchen nieder, wenn die Base in Alkohol gelöst wird, dem man zur Erleichterung der Lösung etwas Kalilauge zugesetzt hat, und zu der heissen Lösung überschüssige Salzsäure hinzugesetzt wird. Es ist unlöslich in Wasser und äusserst schwer löslich selbst in kochendem Alkohol. Bei seiner Analyse wurden die für die Formel $C_{21}H_{17}N_3S$, HCl erforderlichen Zahlen gefunden:

	Berechnet	Gefunden
C	61.77	61.86 pCt.
H	4.42	4.72 »
N	17.22	17.51 »
S	7.86	7.64 »
Cl	8.72	8.30 »

Das schwefelsaure Salz bildet kurze Nadelchen, welche ebenfalls schwerlöslich in Alkohol sind, wenngleich löslicher als das Chlorwasserstoffsalz. Mit Essigsäure geht die Base keine Verbindung ein, sie wird aus ihrer Lösung in Natronlauge durch Essigsäure unverändert gefällt — ganz wie Thiammelin selbst.

Die Analogie beider tritt ferner darin hervor, dass auch die phenylirte Verbindung nicht nur als Base, sondern auch als schwache Säure fungiren kann. Mit höchst concentrirter alkoholischer Kalilösung übergossen verwandelt sie sich in ein Haufwerk farbloser Nadeln, die durch Alkohol oder Wasser in Lösung gehen. Auch in alkoholischem Ammoniak löst die Verbindung sich leichter als in reinem Alkohol. Wird diese Lösung mit salpetersaurem Silber versetzt, so fällt ein amorpher, hell eigelber Niederschlag, welcher getrocknet tiefer gelb erscheint, in Boehm Grade elektrisch ist und sonderbarer Weise sich in Chloroform zu einer tief gelben, klaren Flüssigkeit löst, die zu einem spröden Harz eintrocknet. Durch verdünnte Salpetersäure wird ihm das Silber entzogen. Eine Silberbestimmung wurde so ausgeführt, dass der Glührückstand (welcher Schwefelsäure zurückhält) aufgelöst und das Silber als Chlorsilber gefällt wurde. Es wurde gefunden 22.89 pCt. Silber; für die Formel $C_{21}H_{16}N_3S$ Ag berechnen sich 22.59 pCt.

Durch rauchende Salzsäure bei 150° wird das Phenylthiammelin kaum, durch Schwefelkohlenstoff nicht verändert.

Das gewöhnliche, wie das Phenylthiammelin haben in Constitution und Verhalten eine grosse Aehnlichkeit mit den Schwefelharnstoffen. Um so mehr verdient es hervorgehoben zu werden, dass ihre Silbersalze beim Kochen mit Ammoniak nicht im Geringsten geschwärzt werden.

Die erwähnte Aehnlichkeit beruht darauf, dass in den Harnstoffen NH . die Gruppe CS durch Verschiebung eines Wasserstoffatoms in die NR.

N.

auch den Thiammelin eigene Gruppe C₆SH überzugehen vermag,
NR.

worauf dann dieser Wasserstoff durch Metalle oder Alkoholradicale ersetzt wird und so die Bildung von salzartigen Verbindungen oder von Mercaptiden ermöglicht. Durch Alkalien werden letztere leicht verseift unter Entwicklung von Mercaptan, es entsteht die der ursprünglichen Schwefelverbindung entsprechende Sauerstoffverbindung. Hier tritt aber wieder ein Unterschied hervor. Während z. B. Diphenylharnstoff nicht mehr (wie Diphenylthioharnstoff) in Kalilauge löslich ist, lösen sich sowohl Ammelin als Triphenylammelin (das unten beschrieben werden soll) leicht in kaustischen, nicht in kohlensauren Alkalien. — Werden die Mercaptide durch Ammoniak zersetzt, so tritt an die Stelle von SC₂H₅ der Ammoniakrest NH₂, oder indirect an Stelle von Schwefel die Imidgruppe; aus Diphenylschwefelharnstoff wird Diphenylguanidin, aus Triphenylthiammelin wird Triphenylmelamin. Die folgenden Seiten enthalten die experimentelle Ausführung dieser Verwandlungen.

Wird Triphenylthiammelin mit Bromäthyl und Weingeist 2 Stunden lang nicht über 100° erhitzt, so geht es in Lösung. Wird diese nach Verdunsten des Bromäthyls mit kochendem Wasser versetzt, so erhält man beim Erkalten eine reichliche Krystallisation vom bromwasserstoffsaurem Mercaptid: C₃N₅H(C₆H₅)₃SC₂H₅, HBr. Dieses Salz ist in Wasser selbst in der Kochhitze sehr schwer löslich, leicht löslich dagegen in kaltem Alkohol, aus dem es durch Verdunstung des Lösungsmittels in schönen, farblosen, stark lichtbrechenden Prismen, anscheinend triklinisch, krystallisiert. Es reagiert neutral. Die freie Base fällt aus der alkoholischen Lösung durch Ammoniak oder Kali, dann Wasser. (Erwärmen ist zu vermeiden.) Aus Alkohol, in welchem sie ziemlich schwer löslich ist, krystallisiert sie gut. Sie schmilzt unter kochendem Wasser zu gelblichen Tropfen, die beim Erstarren wieder weiss werden. Der Schmelzpunkt der trockenen Base liegt indess über 100° und lässt sich übrigens nicht bestimmen.

In dem Bromwasserstoff-Salz wurde (durch directe Fällung mit Silbersalz) gefunden 16.12 pCt. Brom, berechnet 16.65 pCt.

Wird das Salz mit überschüssiger Kalilauge in alkoholischer Lösung eine Stunde am Rückflusskühler gekocht, dann mit Wasser versetzt und der Alkohol fortgekocht, so bleibt Alles in Lösung, weil das Mercaptid verseift worden ist. Essigsäure fällt sodann unter Entwicklung von Mercaptan einen flockigen Niederschlag von Triphenyl-Ammelin. Die Reaction drückt sich in folgender Gleichung aus: C₃N₅H(C₆H₅)₃(SC₂H₅) + KHO = K·SC₂H₅ + C₃N₅H(C₆H₅)₃(OH). Der neue Körper löst sich sehr schwer in Alkohol, besser in Chloro-

form, das ihn aber auch nur in mikroskopischen Kryställchen zurück lässt. Am schönsten erhält man ihn durch Fällung aus heißer alkoholischer Lösung, sei es dass man ihn durch Kali in Lösung gebracht hat und diese mit Essigsäure neutralisiert, oder dass man das (in Alkohol ziemlich leicht lösliche) salzsaure Salz durch kohlensaures Natron zersetzt. Er bildet dann kleine, farblose Krystallblätter, unter denen sich viele schwabenschwanzförmige Zwillinge finden. Die Abwesenheit von Schwefel wurde durch die Natriumprobe nachgewiesen. Der Schmelzpunkt liegt bei 275° (uncorr.). Das Chlorwasserstoff-Salz ist in kaltem und heißem Wasser fast gleich schwer löslich; in Alkohol löst es sich ziemlich leicht und krystallisiert daraus in kurzen Nadeln. Es reagiert stark sauer. Die heiße alkoholische Lösung mit Platinchlorid versetzt lässt beim Erkalten hübsche Kryställchen des Platin-salzes fallen. Sehr charakteristisch ist das Verhalten des Schwefelsäure-Salzes. In verdünnter Schwefelsäure löst die Base sich beim Kochen leicht auf; beim Erkalten treten einzelne hübsche Kryställchen auf, das Uebrige erstarrt zu einer elastisch-harten transparenten Gallerte, welche sich mit dem Messer schneiden lässt. Ein Stück davon auf den Objectträger gebracht zerfällt allmählich in sechsseitige Täfelchen und so auch die Gallerte bei nochmaligem Anwärmen im Reagirglas.

Ich habe mich mit einer Bestimmung des Stickstoffgehaltes der Base (gefunden 19.75, berechnet 19.77 N) und einer Glühung des Platinsalzes begnügt (gefunden 17.22, berechnet 17.38 Pt).

Dieses Triphenylammelin kann auch aus dem Tetraphenyl-melamin erhalten werden, indem in demselben $\text{NH.C}_6\text{H}_5$ durch OH (oder NC_6H_5 durch O) ersetzt wird. Es geschieht das durch Erhitzen des letzteren mit rauchender Salzsäure auf 140° während 4 Stunden. Aus 3 Theilen wurden so 2 Theile des Ammellins erhalten; ein kleiner Theil erfährt eine tiefer gehende Veränderung, welche weiter fortschreitet, wenn die Temperatur auf 150° — 160° gesteigert wird. Schmelzpunkt, Löslichkeit in Natronlauge, Gestalt der aus dieser Lösung durch Essigsäure gefällten Krystalle, Schwerlöslichkeit des Säure-Salzes, endlich das eigenthümliche Verhalten des Schwefelsäure-Salzes lassen keinen Zweifel an der Identität mit der dem Triphenylbiammeli entstammenden Substanz.

Durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 150 — 160° wird dieses Triphenylammelin (und natürlich auch das Tetraphenyl-melamin) in eine Säure verwandelt, welche bei 285° — 289° (uncorr.) schmilzt, in kaltem Wasser mässig schwer, in heißem leicht löslich ist und daraus in hübschen, platten Nadeln krystallisiert. In Ammoniak löst sie sich leicht auf, entlässt dasselbe aber wieder, wenn im Wasser-bade zur Trockne gedampft wird, so dass wieder saure Reaction eintritt. Mangel an Material und der Schluss des Semesters haben mir

Analyse und genauere Untersuchung desselben bisher unmöglich gemacht; gleichwohl geben diese lückenhaften Beobachtungen für die Deutung aller hier beschriebenen Verbindungen einen wichtigen Anhalt.

Zunächst für die Vergleichung meines Triphenyl-Ammelins mit den sonst bekannten. Es sind bereits zwei Verbindungen der gleichen Zusammensetzung von A. W. Hofmann¹⁾ aufgefunden worden. Die eine erhielt dieser Forscher aus dem von ihm beschriebenen »asymmetrischen Triphenylmelamin« durch mehrstündigtes Kochen mit concentrirter Salzsäure, wobei eine Imidgruppe abgespalten und durch ein Atom Sauerstoff ersetzt wird. Dass dasselbe in Alkalien löslich wäre, wird nicht angegeben. Der Schmelzpunkt liegt bei 265°, dadurch scheint die Identität mit meiner (bei 275° schmelzenden) Verbindung zwar noch nicht ganz ausgeschlossen; wohl aber durch das Verhalten gegen concentrirte Salzsäure bei 150°. Dabei erhielt Hofmann eine Säure, die Diphenylisocyanursäure, welche bei 261°, also 25° niedriger als die meine schmilzt und in Wasser »fast unlöslich« ist. — Noch mehr differirt das in gleicher Weise aus Triphenylisomelamin gewonnene Ammelin. Dasselbe ist höchst empfindlich gegen verdünnte Salzsäure und spaltet bei längerem Kochen damit ein zweites Imid ab, worauf das Salzsäure-Salz der neuen Verbindung in Lösung geht; durch Erhitzen endlich mit concentrirter Salzsäure geht es in das neutrale Triphenylisocyanurat über. Meine Verbindung dagegen erweist sich selbst gegen rauchende Säure sehr widerstandsfähig, geht durch Kochen mit dieser nicht in Lösung und wird endlich durch energischere Einwirkung derselben in eine Säure verwandelt.

Triphenylmelamin. Das aus Triphenylthiammelin durch Aethylbromid erhaltene Mercaptidsalz wurde mit alkoholischem Ammoniak behandelt, wodurch in dem ersten die Gruppe SH gegen Amid ausgetauscht werden musste. Beim Oeffnen des mehrere Stunden auf 100° erhitzten Rohres machte sich ein intensiver Geruch nach Mercaptan bemerklich. Es wurde zur Trockne gedampft, mit Alkohol aufgenommen und längere Zeit unter Zusatz von Natron gekocht, um einen kleinen Rest des Mercaptids in das Ammelin zu verwandeln, dann in Wasser gegossen und der Alkohol weggekocht. Die alkalische Flüssigkeit musste alles als Nebenproduct entstandene Triphenylammelin gelöst enthalten; es fand sich nur wenig davon; der von ihr getrennte Niederschlag stellt das Hauptproduct dar. Es bildet mikroskopische Nadelchen und ist in Alkohol ziemlich leicht löslich. Der Schmelzpunkt wurde zu 185—188° gefunden. Von wässriger Chlorwasserstoffsäure wird nichts aufgenommen, erst nach

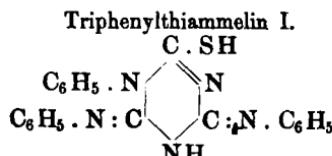
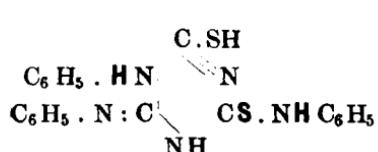
¹⁾ Vergl. diese Berichte XVIII, 3224, 3229.

Hinzufügen von Alkohol findet Lösung statt. Das Platinsalz ist sehr leicht löslich in Alkohol und krystallisiert nicht gut. Dass die Verbindung eine Basis ist, ergiebt sich sofort daraus, dass in ihrer alkoholischen Lösung Schwefelsäure einen sehr schwerlöslichen krystallinischen Niederschlag erzeugt, der nach Zusatz von Ammoniak wieder verschwindet. — Befriedigende Analysen dieser Verbindung vermag ich leider noch nicht beizubringen; offenbar war sie noch nicht ganz rein, die Menge aber, über welche ich zur Zeit verfüge, ist zu gering, um eine weitere Reinigung damit vornehmen zu können. Ich hoffe diese Lücke bald auszufüllen.

Diese Verbindung ist verschieden von den drei bereits bekannten Triphenylmelaminen. Das normale schmilzt bei 228° und hat keinen basischen Charakter. Das Triphenylisomelamin stimmt mit dem meinen allerdings im Schmelzpunkt (185°) überein, löst sich aber in Salzsäure, was das meine nicht thut, und erzeugt damit leicht Salmiak; meine Verbindung dagegen tritt an Salzsäure, mit der sie im Wasserbade abgedampft wird, kein Ammoniak ab. Hofmann's asymmetrisches Triphenylmelamin endlich schmilzt bei 217° . — Besonders aber sind, wie eben gezeigt wurde, die aus den beiden letzten dargestellten Ammeline ganz verschieden von meinem Triphenylammelin, welches zwar bisher nicht direct aus dem Triphenylmelamin erzeugt wurde, aber diesem dennoch genau entsprechen muss, weil es durch eine ganz analoge Reaction (Austausch von SC_2H_5 gegen OH , respektive gegen NH_2) gewonnen worden ist.

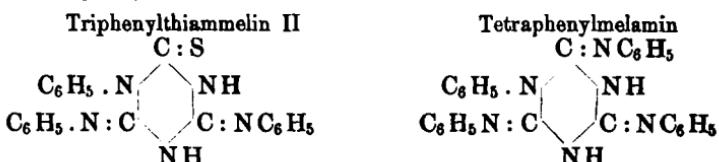
Ueber die Constitution dieser Verbindungen giebt folgende Be- trachtung Aufschluss.

Phenylsenföl verbindet sich mit Diphenylguanidin, aber nicht mehr mit Triphenylguanidin¹⁾; daraus folgt, dass die Bindung der beiden Atomcomplexe nur durch NH , aber nicht durch NC_6H_5 bewirkt werden kann. Dem Triphenylthiodicyandiamin muss also die Formel $\text{NHC}_6\text{H}_5 \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(\text{NC}_6\text{H}_5) \cdot \text{NH C}_6\text{H}_5$ gegeben werden (und nicht, wie ich früher geschrieben habe, $\text{NHC}_6\text{H}_5 \cdot \text{CS} \cdot \text{NC}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{NH C}_6\text{H}_5$). Werden diesem die im Schema bezeichneten Atome als Schwefelwasserstoff entzogen und wird darauf Sulfocyanäure angelagert (bei Entschwefelung durch Rhodanquecksilber), so kommen wir zu der Formel I für Phenylthiammelin.

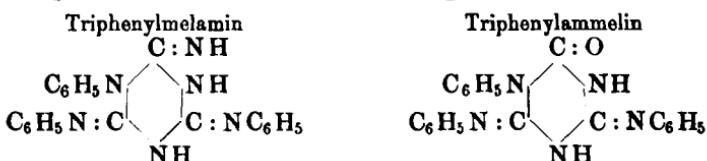


¹⁾ Rathke, diese Berichte XII, 774.

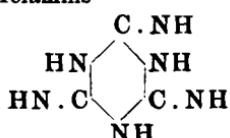
Dagegen führt die Entstehung des letzteren: 1. durch Vereinigung von Phenylsenföl mit Phenylcyanamid; 2. aus Tetraphenylmelamin durch Schwefelkohlenstoff (Austausch von NC_6H_5 gegen Schwefel) zu Formel II, neben welche ich die daraus sich ableitende Formel des Tetraphenylmelamins setze.



Die Formeln I und II bezeichnen, wie ich in der Einleitung ausgeführt habe, eine und dieselbe Substanz, sie sind nur unwesentlich von einander verschieden. Von Bedeutung ist es, dass überall nur ein Phenylimid dem Ringe selbst angehört. Ersetzen wir, hindurchgehend durch das Mercaptid 1. Schwefel durch NH; 2. Schwefel durch Sauerstoff, oder statt dessen im Tetraphenylmelamin NC_6H_5 durch Sauerstoff (Erhitzen mit Salzsäure), so gelangen wir von der Formel II weiter zu einem Ausdruck für die Constitution der übrigen oben beschriebenen Verbindungen.



(Alle diese Ausdrücke lassen sich natürlich durch Verschiebung von einem Wasserstoffatom auch auf die Form I bringen.) Werden von der Imidform des Melamins



diejenigen Triphenylmelamine abgeleitet, welche als Polymere des Phenylcyanamids zu betrachten sind (und man übersieht leicht, dass das meine zu ihnen gehören muss), so zeigt sich, dass es deren 4 geben kann, nämlich:

- a) 3 Phenyl ausserhalb des Ringes, normal;
- b) 2 Phenyl ausser, eines in dem Ring;
- c) 1 Phenyl ausser, 2 in dem Ring;
- d) 3 Phenyl im Ring; Triphenylisomelamin.

Durch Erhitzen mit Chlorwasserstoff werden alle NC_6H_5 , welche ausserhalb des Ringes stehen, abgespalten und durch Sauerstoff ersetzt. So entsteht

- aus a: Cyanursäure,
 aus b: Phenylisocyanursäure,
 aus c: Diphenylisocyanursäure,
 aus d: Triphenylisocyanurat.

Die Kenntniss aller der Verbindungen, welche unter a, c und d aufgeführt sind und mehrerer Zwischenglieder verdanken wir den bewundernswerthen Untersuchungen von Hofmann; es fehlten noch die Glieder der Gruppe b, bis auf das Tetraphenylmelamin, welches ich derselben glaube zurechnen zu müssen. Die Lücke wird durch die von mir aufgefundenen Verbindungen ausgefüllt. Es bleibt freilich noch der Nachweis zu führen, dass die gegen 290° schmelzende Säure die Zusammensetzung einer Monophenylcyanursäure hat. Ich hoffe denselben bald nachholen zu können, da jetzt ein Weg zu reichlicherer Darstellung der Urssubstanz, nämlich des Phenylthiammelins gefunden ist. Die Publication der bisherigen Resultate noch länger zu verschieben, möchte ich mich nicht entschliessen, weil dieses Feld jetzt von mehreren Fachgenossen bearbeitet wird.

228. C. Paal: Ueber die Constitution der Pyrotritarsäure.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 30. März.)

Vor einiger Zeit berichtete ich¹⁾ über eine neue Bildungsweise des Pyrotritarsäureesters aus dem von Weltner²⁾ dargestellten Acetonylacetessigester. Dieselbe ist vollkommen analog derjenigen des Phenylmethylfurancarbonsäureesters³⁾ aus Acetophenonacetessigester. Da auch das Verhalten der Pyrotritarsäure gegen Reductionsmittel, gegen Phenylhydrazin, Hydroxylamin u. s. w. die Ansicht, dieselbe sei eine ungesättigte Ketonsäure, unwahrscheinlich machte, so nahm ich für diese Säure die Constitution einer α -Dimethylfuran- β -carbonsäure an. Bezuglich der Carbopyrotritarsäure gelangte L. Knorr⁴⁾ bei seiner Untersuchung des Diacetbernsteinsäureesters gleichzeitig zu demselben Resultate. Er erklärte die Carbopyrotritarsäure für eine α -Dimethylfuran- β -dicarbonsäure. Die von Knorr und mir in

¹⁾ Diese Berichte XVII, 2765.

²⁾ Diese Berichte XVII, 66.

³⁾ Diese Berichte XVII, 2756.

⁴⁾ Diese Berichte XVII, 2863.