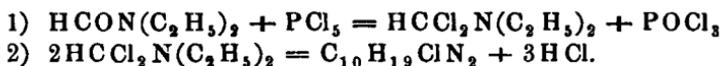
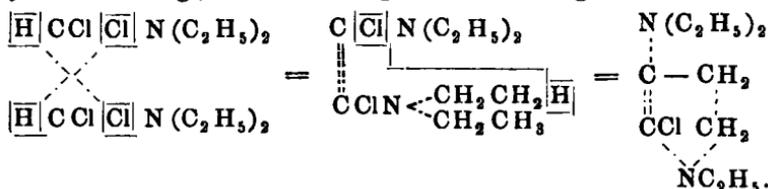


äthylloxamid eingewirkt hat, jedoch, wie das bisher bei allen Amiden einbasischer Säuren beobachtet wurde, unter Verknüpfung zweier Moleküle des Amids. Folgende Gleichungen geben den Vorgang wieder:



Die Constitution der Base $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{ClN}_2$ heute schon bestimmt aufstellen zu wollen, wäre voreilig. Doch möchte ich, unter Vorbehalt, darauf aufmerksam machen, dass man zu einer Formel für die Base gelangt, die sehr deutliche Beziehungen zu der wahrscheinlichsten Pyrrolformel zeigt, wenn man folgende Umformungen annimmt:



Die Verfolgung dieses Gegenstandes, sowie das Studium substituierter Formamide bleibt vorbehalten.

145. O. Wallach: Ueber einige Derivate der Pyroschleimsäure.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 24. März; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In den Kreis meiner Versuche über Basenbildung aus Amiden einbasischer Säuren habe ich auch die Pyroschleimsäure gezogen und bei der Gelegenheit einige Beobachtungen gemacht, die ich kurz mittheilen möchte.

Zunächst suchte ich zu ermitteln, ob das normale Amid jener Säure, das Pyromucamid, $(\text{C}_4\text{H}_5\text{O})\text{CONH}_2$, sich gegenüber dem Phosphorpentachlorid ebenso verhalten würde, wie die Amide der gewöhnlichen Fettsäuren. Die Verbindung wurde leicht in bekannter Weise aus dem Chlorid, oder besser, aus dem schön krystallisirenden Aether der Pyroschleimsäure gewonnen. Ich beobachtete für das Amid den Schmelzpunkt $140\text{--}142^\circ$, angegeben finde ich 130° .

Das trockne Amid reagirt mit Phosphorpentachlorid erst in der Wärme. Es entsteht eine klare Flüssigkeit, deren bis 110° siedende Antheile abdestillirt, der Rückstand aber in Eiswasser gegossen wurde. Die sich ausscheidenden Oeltröpfchen wurden durch Schütteln der Flüssigkeit mit wenig Aether aufgenommen. Sodann wurde das gewonnene Produkt durch Destillation vom Aether befreit, mit wässri-

gem Ammoniak gewaschen (um das anhaftende Brenzschleimsäurechlorid zu entfernen), mit Calciumchlorid getrocknet und rektificirt.

Die constant bei 146—148° siedende Flüssigkeit wurde der Analyse unterworfen.

Berechnet für C_5H_3ON		Gefunden
C	64.52 pCt.	64.20 pCt.
H	3.23 -	3.72 -
N	15.05 -	14.39 -
O	17.20 -	— -

Es war also aus dem Amid, $(C_4H_3O)CONH_2$, das Cyanid, $(C_4H_3O)CN$, entstanden, das man als Furfuronitril bezeichnen kann. Dasselbe ist wasserhell, nimmt aber im Lauf der Zeit eine gelbliche Farbe an. Es hat einen schwachen, lebhaft an Benzonitril erinnernden Geruch, welcher namentlich hervortritt, wenn man einen Tropfen der Flüssigkeit zwischen den Fingern reibt; es ist unlöslich in Wasser. Mit nascirendem Wasserstoff aus saurer Quelle liefert es eine Base (also wahrscheinlich das Furfurylamin $(C_4H_3O)CH_2NH_2$).

Damit ist erwiesen, dass das Brenzschleimsäureamid sich dem Benzamid völlig analog verhält und ein Gleiches liess sich von den entsprechenden substituirten Amiden erwarten.

Wird Brenzschleimsäureäther mit starker, wässriger Aethylaminlösung einige Tage auf 100° erhitzt und die Flüssigkeit dann fraktionirt, so erhält man das Aethylamid, $(C_4H_3O)CONHC_2H_5$, als ein bei 258° siedendes, dickes, schwer bewegliches, farbloses Oel. Beim Erwärmen mit Phosphorpentachlorid entsteht daraus eine Flüssigkeit, die nach dem Erkalten zu schönen Krystallen erstarrt, welche, abgepresst und analysirt einen Chlorgehalt von 36.72 pCt. zeigten, während ein Chlorid, $(C_4H_3O)CCl_2NHC_2H_5$, 36.60 pCt. Cl verlangt. Bei der Destillation der ursprünglichen Reaktionsmasse verflüchtigte sich dieses Chlorid zum Theil unzersetzt (in den überdestillirten Krystallen wurde gefunden 35.94 pCt. Cl). Im Destillationsrückstand blieb nur eine so geringe Quantität des salzsauren Salzes einer Base, dass eine nähere Untersuchung unterblieb.

Um die Darstellung des Aethylamids zu vermeiden, wurde nun der Versuch gemacht pyroschleimsaures Aethylamin direkt in eine Base überzuführen. Man kann dies Salz leicht gewinnen. Es stellt eine unter 100° schmelzende, beim Erkalten schön krystallinisch erstarrende, sehr hygroskopische Masse vor.

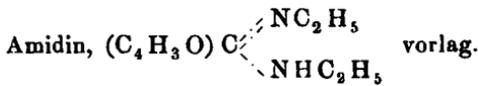
20 g des trocknen Salzes mit 80 g Phosphorchlorid zusammengebracht, reagirten anfangs ungemein stürmisch. Dann liess die Einwirkung nach und ein Theil des Phosphorpentachlorids wurde erst bei schwachem Erwärmen verbraucht. Beim Erkalten erstarrte auch in diesem Fall die Reaktionsmasse zu blättrigen Krystallen, welche aber, soweit wie möglich von anhaftenden Phosphorverbindungen be-

freit, einen Chlorgehalt von 50.64 pCt. und einen starken Phosphorgehalt zeigten, so dass also wohl ein Phosphorprodukt der mehrfach von mir beschriebenen Art vorlag. — Die erstarrte Krystallmassè wurde nun wieder geschmolzen und weiter erhitzt. Dabei entwich viel Salzsäure und in das Destillat ging ausser Phosphoroxychlorid eine stark zu Thränen reizende, zwischen 160—180° siedende Flüssigkeit. Siedepunkt, Chlorgehalt (gefunden 28.06 pCt. Chlor, berechnet für $C_5H_3O_2Cl$ 27.17 pCt. Cl) und die Umwandlung mit Ammoniak in das Pyromucamid zeigten, dass dieselbe wesentlich aus Brenzschleimsäurechlorid bestand.

Aus dem Destillationsrückstand wurde nach dem Zusatz von Kali eine Base erhalten, die, mit Chloroform der Flüssigkeit entzogen, über 200° siedete und ein in schönen Blättchen krystallirendes Platinsalz gab, dessen Analyse folgende Werthe lieferte:

Berechnet für $[C_5H_3O_2N_2O \cdot HCl]_2 PtCl_4$	Gefunden	
Pt 26.58	26.09	26.13
Cl 28.59	28.70	—
N 7.52	7.23	—

Es kann demnach kaum einem Zweifel unterliegen, dass das



Es verhalten sich also die Amide der Brenzschleimsäure im Wesentlichen ebenso wie die Amide anderer einbasischer Säuren.

Zur Analyse von Platinsalzen.

Es sei mir erlaubt im Anschluss an die vorstehenden Arbeiten eine Methode mitzuthellen, deren ich mich seit längerer Zeit mit durchaus günstigem Resultat bei der Analyse von Platinsalzen bediene. In allen Fällen, wo die Zusammensetzung einer Base lediglich aus dem Platinsalz erschlossen werden kann, ist eine Bestimmung des Chlors in demselben natürlich unerlässlich. Bekanntlich ist nun die Carius'sche Methode für den Zweck nicht anwendbar und die Bestimmung durch Glühen mit Marmor ist unbequem, zeitraubend und leicht ungenau. Ich führe die Bestimmungen in folgender Weise aus: das zu analysirende Platinsalz wird in einer Platinschale abgewogen und mit einer frisch bereiteten concentrirten Auflösung von $\frac{1}{2}$ bis 1 g Natrium in absolutem Alkohol übergossen. Der überschüssige Alkohol wird durch Erwärmen auf dem Wasserbad bis zur Bildung einer Krystallhaut abgeraucht. Die Schale wird dann auf ein Dreieck gesetzt und durch vorsichtiges Nähern einer Flamme der Alkohol in derselben entzündet. Es brennt nun der Alkohol und das Alkoholat ganz ruhig und ohne das mindeste Schäumen oder Ver-

spritzen ab¹⁾. Das Platinsalz aber wird völlig zerlegt unter Abscheidung von metallischem Platin, während sich alles Chlor an das gegenwärtige Alkali bindet. Wenn die Flamme erloschen ist, wird noch kurze Zeit die Schale über freiem Feuer erhitzt und dann nach dem Erkalten der Schaleninhalt (CO_3Na_2 , Pt, NaCl, C) in ein Becherglas gespült, mit Salpetersäure angesäuert und das Chlor gefällt. Das auf dem Filter befindliche Gemenge von Platin und Kohlenstoff wird in dieselbe Schale gebracht, in welcher die Zerlegung des Platinsalzes stattfand und nach Verbrennung des Filtrums und der dem Platin beigemengten Kohle das Platin gewogen.

Die Zahlen für Chlor fallen sehr genau aus, die für Platin lassen aus leicht verständlichen Gründen manchmal zu wünschen übrig, reichen aber vollkommen aus, um das Verhältniss von Platin zu Chlor in den Salzen genau erkennen zu lassen und darf man es wohl als einen Vorzug ansehen, das durch eine Bestimmung erreichen zu können.

146. A. Grupe und B. Tollens: Ueber das Verhalten von Phosphaten zu Citronensäurelösung.

(Eingegangen am 26. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit haben wir eine Mittheilung über das Verhalten von Phosphaten zu citronensaurem Ammon gebracht, in welcher wir hinsichtlich der Wirkung dieses von Fresenius, Neubauer und Luck, ferner von Joulie und Anderen, und in neuester Zeit besonders von Petermann²⁾ benutzten Reagens zu dem Schlusse gelangt waren, dass es nicht nur das Dicalciumphosphat, CaHPO_4 , sondern auch mehr oder weniger Tricalciumphosphat, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, löst, und dass bei direkter Fällung der Phosphorsäure aus diesen Lösungen mittelst Magnesiamixtur einerseits geringe Mengen Phosphorsäure in Lösung bleiben, andererseits aber etwas Kalk und ein geringer Ueberschuss von Magnesia in den Niederschlag übergehen können, dass jedoch durch Compensation dieser beiden Umstände trotzdem zuweilen richtige Resultate erlangt werden.

Diese Ergebnisse sind in letzter Zeit von verschiedenen Seiten bestätigt worden, und auch wir haben weitere diesbezügliche Beobachtungen angestellt.

¹⁾ War der angewandte Alkohol aber stark wasserhaltig, oder hatte das Alkoholat Wasser angezogen, macht sich beim Abdampfen immer ein mehr oder weniger starkes Spritzen bemerklich und die Analyse ist natürlich verloren.

²⁾ Uebrigens in recht verschiedener Zusammensetzung.