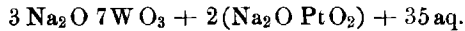


Demnach wäre das Salz als ein Doppelsalz von Parawolframsaurem Natron mit 2 Molekülen eines Natriumplatinitates aufzufassen:



Ihre Bestätigung fand diese Auffassung in einem synthetischen Versuche: Wurde eine abgewogene Menge Parawolframsaures Natron mit berechneten Mengen von Platinoxydhydrat und Natronlauge, wie sie der gefundenen Formel entsprachen, gekocht, so entstand alsbald eine klare Auflösung, die beim Erkalten grössere Mengen des Salzes absetzte. Ein Parallelversuch mit denselben Mengen ohne Zusatz von Natronlauge ergab wiederum kein fassbares Product.

Aus den vorliegenden Versuchen ergaben sich also folgende Resultate: Das Platinoxydhydrat ist eine ausserordentlich schwache Säure (der Thonerde vergleichbar), die nur basischen Salzen gegenüber als solche auftritt, neutralen und sauren Salzen gegenüber aber selbst als Basis fungirt. Daher bildet sie Salze, die als complexe zu bezeichnen wären, nur mit normalen (alkalisch reagirenden) Wolframiaten; in Parawolframiaten und Metawolframiaten löst sie sich als Basis auf und bildet den Eigenschaften anderer derartiger Platinsalze z. B. des schwefelsauren Platinoxydes entsprechend sehr leicht zersetzliche, schlecht charakterisirte Verbindungen.

Berlin, II. chem. Institut d. Universität.

381. A. Ladenburg: Nachtrag zu den Eigenschaften des Diäthylendiimins (Piperazins).

(Eingegangen am 16. Juli.)

Nachdem jetzt durch die Bemühungen der Chemischen Fabrik auf Actien (vormals Schering), besonders der HHrn. Majert und Schmidt, das Piperazin ein leichter zugänglicher Körper geworden ist, habe ich einige Eigenschaften desselben näher untersucht, die ich in der früher, gemeinschaftlich mit Abel ausgeführten Arbeit, nur oberflächlich studiren konnte. Das Material zu den folgenden Versuchen verdanke ich der Güte des Hrn. Director Holtz.

Nitrosopiperazin $\text{C}_4 \text{H}_8 \text{N}_2 (\text{NO})_2$. Versetzt man eine, freie Salzsäure enthaltende, Lösung des Piperazinchlorhydrats mit Natriumnitrit und erwärmt kurze Zeit, so scheidet sich ein krystallinischer Körper aus. Derselbe wird filtrirt und aus heissem Wasser ein oder zweimal umkrystallisirt, wo man ihn in schönen schwach gelblich ge-

färbten, glänzenden Blättern erhält. Die Analyse des Körpers erweist ihn als Nitrosopiperazin.

	Gefunden	Berechnet
C	33.55	33.33 pCt.
H	5.64	5.55 »
N	39.09	38.88 »

Die Verbindung ist in kaltem Wasser und in Aether schwer, in heissem Wasser und heissem verdünnten Alkohol leicht löslich. Sie schmilzt ohne Zersetzung bei 158° , lässt sich aus heisser verdünnter Natronlauge unverändert umkrystallisiren und scheint weder durch concentrirte Schwefelsäure, noch durch concentrirte Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur angegriffen zu werden. Eine Lösung von Phenol in concentrirter Schwefelsäure (Liebermann's Reagens) wird durch dieselbe stark gefärbt, und nach einigen Minuten tiefblau.

ν-Dimethylpiperazin $C_4H_8N_2(CH_3)_2$. Zur Darstellung dieser Verbindung wird eine wässrige Lösung des Piperazins mit einem Ueberfluss von methylschwefelsaurem Kali mehrere Stunden am Rückflusskühler erwärmt, bis zum Verschwinden der alkalischen und der Nitroso-Reaction. Dann wird mit Natron übersättigt und solange destillirt, als Base übergeht, und diese wird mit Salzsäure eingedampft. Das Chlorhydrat hinterbleibt meist etwas gefärbt und krystallisirt. Es wird zur Reinigung aus Alkohol umkrystallirt und so in sehr hübschen, glänzenden, ziemlich luftbeständigen Prismen erhalten. Beim Erhitzen auf 100° verliert das Salz seinen Glanz und riecht sehr stark nach Base. Es scheint also bei dieser Temperatur Krystallwasser zu entweichen und Dissociation stattzufinden. Eine Chlorbestimmung der längere Zeit bei 100° getrockneten Substanz gab zur Formel $C_6H_{14}N_2 \cdot 2HCl$ stimmende Werthe:

	Gefunden	Berechnet
Cl	37.50	37.89 pCt.

Das Platindoppelsalz fällt selbst aus sehr verdünnter Lösung in kleinen Nadeln aus. Es lässt sich nur aus kochender concentrirter Salzsäure umkrystallisiren und wird so in glänzenden, kleinen Prismen erhalten. Die Platinbestimmung stimmt zur Formel $C_4H_8N_2(CH_3)_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$.

	Gefunden	Berechnet
Pt	37.24	37.20 pCt.

Das Jodcadmiumsalz fällt leicht aus concentrirter Lösung aus und wird aus heissem Wasser in schönen, dicken, farblosen Prismen erhalten, deren Analyse zur Formel $C_6H_{14}N_2 \cdot 2HJ, CdJ_2$ führte.

	Gefunden	Berechnet
C	9.69	9.81 pCt.
H	2.47	2.18 »
Cd	15.62	15.22 »

Auch das Golddoppelsalz, das Jodwismuthsalz und das Perjodid sind schwer lösliche krystallinische Salze. Die Base wird aus dem Chlorhydrat durch Alkalien abgeschieden, ist leicht flüchtig und hat einen penetranten, an Methylamin erinnernden Geruch.

382. Max Scholtz: Ueber die Einwirkung von Ammoniak auf *o*-Xylylenbromid.

[Aus dem chem. Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 16. Juli.)

Auf Veranlassung des Hrn. Geheimrath Prof. Dr. Ladenburg untersuchte ich die Einwirkung von Ammoniak auf *o*-Xylylenbromid. Es lag dieser Arbeit die Absicht zu Grunde, durch Ersatz des Broms durch die Amidogruppe zunächst zum Xylylendiamin und von diesem durch Abspaltung von Ammoniak zum Xylylenimin zu gelangen, analog der Darstellung des Pentamethylenimins¹⁾ und des Tetramethylenimins²⁾ durch Ladenburg und des Trimethylenimins³⁾ durch Ladenburg und Sieber. Zu diesem Zweck wurden je 3 g *o*-Xylylenbromid mit der zehnfachen Menge concentrirten Ammoniaks in Röhren eingeschmolzen und sechs Stunden auf 120° erhitzt. Nach dem Erkalten zeigte sich der Inhalt der Röhre von grossen prismatischen Krystallen durchsetzt. Die Analyse derselben ergab einen Körper von der Zusammensetzung C₁₆H₁₆NBr, der mithin aus zwei Molekülen Xylylenbromid und einem Molekül Ammoniak unter Austritt von drei Molekülen Bromwasserstoff entstanden war.

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	für C ₁₆ H ₁₆ NBr
Br	26.25	—	—	24.49 pCt.
N	—	4.78	—	4.63 »
C	—	—	63.34	63.57 »
H	—	—	5.60	5.29 »

Näheren Aufschluss über die Natur dieses Körpers erhielt ich, als ich versuchte, ihn durch Kalilauge zu zersetzen. Da Kalilauge selbst bei längerem Kochen ohne Einwirkung blieb, so konnte kein bromwasserstoffsaurer Salz einer Base vorliegen, hingegen lenkte diese Erscheinung die Aufmerksamkeit auf die Ammoniumverbindungen.

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 3100.

²⁾ Diese Berichte XX, 442.

³⁾ Diese Berichte XXIII, 2727.