

Dingen so hochgradig sein, dass sie sich sofort dem unbewaffneten Auge durch die sepiafarbene Tinction der Schleimhäute und die chokoladebraune Farbe des Blutes documentirt. Meine mit Epiosin vergifteten Thiere zeigten aber weder in den bereits früher mitgetheilten Experimenten, noch in einer Reihe neuer, die noch nicht veröffentlicht sind, eine Veränderung der Schleimhäute oder eine Färbung des Blutes, welche auch nur den geringsten Verdacht hätten erwecken können, dass überhaupt Methämoglobin sich in ihm befinde, geschweige denn in so collossaler Menge, um als Ursache für die Wirkung auf das Gehirn angesehen werden zu dürfen.

Da aber Pschorr so bestimmt behauptet, dass Epiosin das Blut unter Methämoglobinbildung verändere, stellte ich einen entsprechenden Versuch im Reagensglase an und fand seine Angabe bestätigt. Allein eine Substanz, die ihre methämoglobinbildende Eigenschaft im Reagensglase auf das Unzweideutigste bewährt, braucht innerhalb des Organismus nicht ebenso zu wirken. Eine solche Substanz ist z. B. das Ferricyankalium. In der That gaben mir zwei unter diesem Gesichtspunkt mit Epiosin ausgeführte Versuche ein negatives Resultat. Zwei Thiere, ein Kaninchen und ein Hund, welchen je 0.2 g Epiosin hydrochloric. intravenös applicirt worden waren, zeigten nicht nur, entsprechend meiner früheren Erfahrung, keine mit blossem Auge wahrnehmbare Veränderung der Farbe ihres Blutes, sondern es konnte in diesem nicht einmal spectroscopisch Methämoglobin nachgewiesen werden. Aber selbst, wenn in weiteren Thierversuchen nach Epiosin-injection Methämoglobin durch das Spectroskop im Blute nachgewiesen würde, so würde dies auch noch nicht im Entferntesten dazu berechtigen, die Wirkungen des Epiosins, welche sie auch immer sein mögen, auf diese Methämoglobinbildung zurückzuführen.

Ich halte also daran fest, dass das Epiosin eine Substanz mit morphiümähnlicher Wirkung ist.

#### 514. M. Scholtz: Ueber cyclische Diammoniumverbindungen.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

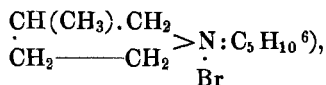
(Eingegangen am 9. August 1902.)

Obgleich für die Gliederzahl cyclischer Systeme, an welchen Stickstoffatome theilhaft sind, kaum eine Einschränkung zu bestehen scheint, so hat es sich doch gezeigt, dass für die Beständigkeitsverhältnisse hier ebenso, wie bei den nur aus Kohlenstoffatomen bestehenden Ringen die Gliederzahl von grossem Einfluss ist. So wird der dreigliedrige Ring des Methylenimins schon in der Kälte durch Bromwasserstoff und durch schweflige Säure gelöst<sup>1)</sup>, und auch das

<sup>1)</sup> Gabriel, diese Berichte 21, 1049 [1888].

Trimethylenimin addirt, doch schon weniger energisch, unter Sprengung des Ringes Bromwasserstoff<sup>1)</sup>). Bei der Bildung des Trimethylenimins durch Destillation des salzsauren Trimethylenamins entsteht die viergliedrige cyclische Base nur in untergeordneter Menge, die Hauptmenge des Reactionsproducts besteht aus  $\beta$ -Picolin<sup>2)</sup>, während bei der Synthese des Tetramethylen- und Pentamethylen-Imins aus den entsprechenden Diaminchlorhydraten derartige Nebenproducte nicht beobachtet wurden<sup>3)</sup>. Dibrom-1.4-pentan und *o*-Xylylenbromid wirken auf primäre Basen unter Bildung von Pyrrolidinderivaten<sup>4)</sup>, Trimethylenbromid bildet hauptsächlich Trimethylenamine und nur in geringer Menge Trimethyleniminderivate<sup>5)</sup>. Diese und ähnliche Untersuchungen gestatten den Schluss, dass die sterischen Verhältnisse des dreiwertigen Stickstoffatoms, soweit sie auf die Ringschliessung von Einfluss sind, denen des Kohlenstoffatoms nahe kommen.

Spärlicher sind die Untersuchungen über die Neigung des fünfwerthigen Stickstoffatoms zur Betheiligung an cyclischen Verbindungen. Wenn man anerkennt, dass zwischen den drei Ammoniakvalenzen der Stickstoffs und der vierten und fünften Valenz, welche bei der Bildung quartärer Ammoniumverbindungen in Wirksamkeit treten, ein principieller Unterschied besteht, so wird man es nicht als selbstverständlich betrachten können, dass ein dreiwertiges Stickstoffatom, welches durch Absättigung der vierten und fünften Valenz zu einem Gliede einer cyclischen Verbindung wird, dieselben sterischen Verhältnisse zeigt, als wenn es an einer Ringschliessung theilhaftig ist, welche nur die drei Ammoniakvalenzen in Anspruch nimmt. Die bisherigen Beobachtungen gestatten indessen den Schluss, dass zwischen beiden Formen stickstoffhaltiger Ringsysteme in sterischer Hinsicht keine wesentlichen Abweichungen bestehen. So treten  $\alpha, \beta$ -Dibromide mit Piperidin unter heftiger Reaction zu Verbindungen zusammen, in denen das fünfwerthige Stickstoffatom ein Glied eines Fünfringes darstellt, z. B. entsteht aus 2.5-Dibrompentan,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ , und Piperidin die Verbindung:



<sup>1)</sup> Howard und Marckwald, diese Berichte **32**, 2031 [1899].

<sup>2)</sup> Ladenburg und Sieber, diese Berichte **23**, 2727 [1890].

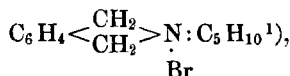
<sup>3)</sup> Ladenburg, diese Berichte **18**, 3100 [1885] und diese Berichte **20**, 441 [1887].

<sup>4)</sup> Scholtz, diese Berichte **31**, 414, 627, 1154 [1898], sowie Scholtz und Friemehl, diese Berichte **32**, 848 [1899].

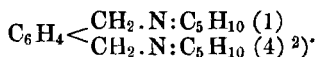
<sup>5)</sup> Scholtz, diese Berichte **32**, 2251 [1899].

<sup>6)</sup> Scholtz und Friemehl, diese Berichte **32**, 848 [1899].

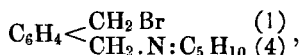
aus *o*-Xylylenbromid und Piperidin Xylylenpiperidiniumbromid:



und zwar ist die Neigung zur Bildung dieser Verbindungen so gross, dass auch bei Anwendung eines Ueberschusses von Base stets die Ammoniumverbindung und nicht ein Diaminderivat entsteht. Hingegen bildet sich bei Einwirkung von *p*-Xylylenbromid auf Piperidin keine Ammoniumverbindung, sondern ein Xylylendiaminderivat:



Interessant wäre die Untersuchung der Verbindung



welche sich vom Xylylenpiperidiniumbromid nur durch die Stellung der Seitenketten unterscheidet. Wenn ein Einfluss der räumlichen Entfernung auf die Ammoniumbildung überhaupt vorhanden ist, so müsste er hier zur Geltung kommen, die Verbindung würde mithin vermuthlich keinen Ammoniumcharakter besitzen. Doch sind die Versuche zu ihrer Darstellung gescheitert, da sich selbst bei Anwendung eines grossen Ueberschusses von *p*-Xylylenbromid stets das Xylylendipiperidyl bildet. Dieser Verlauf ist indessen schon bezeichnend genug, da bei Anwendung von *o*-Xylylenbromid stets und mit Leichtigkeit die Ammoniumverbindung entsteht. Dass die Neigung zur Bildung vier- und dreigliedriger Ringe auch beim fünfwerthigen Stickstoffatom eine geringere ist, haben die Untersuchungen von Gabriel und Stelzner<sup>3)</sup>, sowie von Marckwald und Frobenius<sup>4)</sup> dargethan. Die Ersteren zeigten, dass das *n*- $\gamma$ -Brompropylpiperidin,  $\text{C}_5\text{H}_{10} : \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ , unter dem Einfluss von Wärme wohl in die isomere Ammoniumverbindung  $\text{C}_5\text{H}_{10} : \text{N} \left\langle \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{array} \right\rangle \text{CH}_2$  übergeht, welche aber durch Auf-

Br

spaltung des Ringes leicht in Brompropylpiperidin zurückverwandelt werden kann. Marckwald und Frobenius beobachteten ein ähnliches Verhältniss zwischen Chloräthylpiperidin,  $\text{C}_5\text{H}_{10} : \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \text{Cl}$ , und Aethylenpiperidiniumchlorid,  $\text{C}_5\text{H}_{10} : \text{N} \left\langle \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{array} \right\rangle \text{Cl}$ , wobei sie die inter-

essante Beobachtung machten, dass der Dreiring in dieser Ammonium-

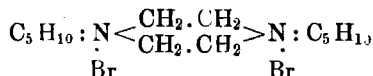
<sup>1)</sup> Scholtz, diese Berichte 31, 414 [1898].

<sup>2)</sup> Manoukian, diese Berichte 34, 2089 [1901].

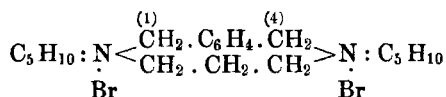
<sup>3)</sup> Diese Berichte 29, 2389 [1896].    <sup>4)</sup> Diese Berichte 34, 3557 [1901].

verbindung sich gegen Chlorwasserstoff und schweflige Säure beständiger erweist als im Aethylenimin.

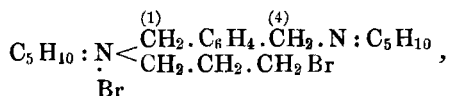
Alle diese Untersuchungen beziehen sich auf solche Ringsysteme, welche ein fünfwerthiges Stickstoffatom enthalten. Ich habe nun die Existenzmöglichkeit cyclischer Diammoniumverbindungen untersucht. Eine symmetrisch constituirte Verbindung dieser Art ist schon im Jahre 1871 von Brühl dargestellt worden<sup>1)</sup>, der durch Einwirkung von Aethylenbromid auf Piperidin das Diaethyldipiperidylumbromid



erhielt. Ich untersuchte die Verbindungen, welche durch Einwirkung von Dipiperidyläthan,  $\text{C}_5\text{H}_{10} : \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N} : \text{C}_5\text{H}_{10}$ , und Dipiperidylpropan,  $\text{C}_5\text{H}_{10} : \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N} : \text{C}_5\text{H}_{10}$ , auf Methylenjodid, Aethylenbromid, Trimethylenbromid, *o*-, *m*- und *p*-Xylylenbromid entstehen. Findet hierbei eine Aneinanderlagerung der Reagentien unter Bildung von Diammoniumverbindungen statt, so führt dies zur Bildung von fünf- bis elf-gliedrigen cyclischen Systemen. Das Resultat war, dass mit Ausnahme des Methylenjodids, welches abweichend reagirt, sämtliche Dihalogenverbindungen zu Diammoniumverbindungen führen. Dass sich in den neuen Verbindungen beide Stickstoffatome im Ammoniumzustande befinden, dass also z. B. dem Reactionsproduct aus Dipiperidylpropan und *p*-Xylylenbromid die Formel



zukommt, und nicht

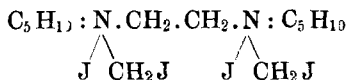


ergiebt sich aus der Zusammensetzung der Metaldoppelsalze, welche nach Austausch der beiden Bromatome gegen Chlor dargestellt werden können. Dieser Austausch vollzieht sich sowohl durch Einwirkung von Silberoxyd und Ansäuern des stark alkalischen Filtrats mit Salzsäure, als auch durch Schütteln der wässrigen Lösungen der Ammoniumbromide mit Chlorsilber. Der einfache Weg, den Ammoniumzustand beider Stickstoffatome durch Titration des Broms mit salpetersaurem Silber zu beweisen, ist nicht gangbar, vielmehr waren die hierbei erhaltenen Zahlen häufig viel zu niedrig, und der Endpunkt der Titration war sehr unscharf. Hierin weichen sämtliche untersuchten Verbindungen von dem sechsgliedrigen Diäthylendipiperidylumbromid

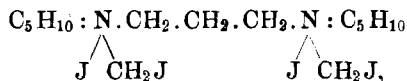
<sup>1)</sup> Diese Berichte 4, 740 [1871].

ab, dessen Bromgehalt sich titrimetrisch scharf bestimmen lässt. Dies lässt darauf schliessen, dass durch blosse Vereinigung der tertiären Diamine mit den Dibromiden, falls es hierdurch zur Bildung mehr als sechsgliedriger Ringsysteme kommt, thatsächlich kein vollständiger Uebergang beider Stickstoffatome in den Ammoniumzustand erzielt wird, dass dieser vielmehr erst durch die Einwirkung des Silberoxyds oder des Chlorsilbers herbeigeführt wird. Noch in einer anderen Beziehung zeigen sämmtliche untersuchte Diammoniumbromide eine Abweichung von dem ihnen so nahe stehenden Diäthylendipiperidylumbromid. Während dieses ein gut krystallisirender, luftbeständiger Körper ist, sind die Verbindungen von höherem Molekulargewicht übereinstimmend sehr hygroskopisch. Sie sind sämmtlich in Wasser sehr leicht löslich, ebenso in Alkohol und Chloroform, aber unlöslich in Aether. Beim Eindampfen der wässrigen Lösungen hinterbleiben sie als Syrupe, die schliesslich harzartig erstarren. Ihre Reindarstellung geschah durch Fällung der alkoholischen oder Chloroform-Lösung durch Aether. Doch wurde bei einigen der starken Hygroskopicität wegen von der Analyse Abstand genommen. Alle liessen sich hingegen sehr gut durch die Platin- und Gold-Salze charakterisiren. Diese Salze stimmen sämmtlich darin überein, dass sie auch in heissem Wasser nahezu unlöslich sind, aber beim Zusammengiessen sehr verdünnter Lösungen der Ammoniumdichloride mit Platin- oder Gold-Chlorid als Krystallpulver ausfallen. Wegen der Unmöglichkeit, die Salze umzukrystallisiren, erreichen die Metallbestimmungen in einigen Fällen nicht die Genauigkeit, welche man sonst bei derartigen Analysen gewöhnt ist, doch übersteigen die Abweichungen von den berechneten Werthen nirgends 0.4 pCt.

Im Gegensatz zu den anderen, oben genannten Dihalogenkohlenwasserstoffen vereinigt sich das Methylenjodid nicht im molekularen Verhältniss mit Dipiperidyläthan und Dipiperidylpropan, sondern es treten zwei Moleküle Methylenjodid an ein Molekül Base unter Bildung der Verbindungen



und



und zwar auch dann, wenn man die Reagentien im molekularen Verhältniss zur Anwendung bringt. Ein Gemisch von Methylenjodid und Diäthylendipiperidin ertarrt nach mehrstündigem Stehen. Die Krystallmasse ist in Wasser sehr wenig löslich; aus heissem Wasser scheidet sich die Verbindung ölig ab, aus Alkohol lässt sie sich gut umkry-

stallisiren und bildet dann gelbe, rhombische Blättchen, die bei 182° schmelzen. Im Aether ist die Verbindung unlöslich. Sie besitzt schwachen, an Jodoform erinnernden Geruch.

0.2195 g Sbst.: 0.1867 g CO<sub>2</sub>, 0.0834 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>J<sub>4</sub>. Ber. C 22.9, H 3.8.

Gef. » 23.2, » 4.2.

Das Dipiperidylpropan-Bisjodmethyljodid, auf demselben Wege dargestellt, lässt sich aus Wasser umkrystallisiren. Es bildet dann gelbe Blättchen vom Schmp. 195—196°, die in Aether nicht, in Alkohol und kaltem Wasser sehr wenig löslich sind und denselben jodoformartigen Geruch besitzen wie das niedere Homologe.

0.2464 g Sbst.: 0.2155 g CO<sub>2</sub>, 0.0925 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>J<sub>4</sub>. Ber. C 24.1, H 4.0.

Gef. » 23.9, » 4.2.

Die Beobachtung, dass sich Methylenjodid nur mit einem tertiären Stickstoffatom zusammenlagert, ist früher von Ladenburg am Aethylpiperidin und Dimethylpiperidin gemacht worden<sup>1)</sup>, während Baer und Prescott fanden, dass zwei Moleküle Pyridin mit einem Molekül Methylenjodid zusammentreten; die Monopyridinverbindung konnten sie nicht erhalten<sup>2)</sup>. Um weiteres Material hierüber zu sammeln, liess ich Tripropylamin auf Methylenjodid einwirken und fand, dass sich auch hier nur ein Molekül Base mit einem Molekül Methylenjodid vereinigt. Tripropylamin und Methylenjodid wurden in alkoholischer Lösung eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und das Reactionsproduct durch Aether als Krystallpulver gefällt. Es bildet, aus Wasser umkrystallisirt, grosse, rhombische Tafeln vom Schmp. 177°.

0.1750 g Sbst.: 0.1336 g CO<sub>2</sub>, 0.0875 g H<sub>2</sub>O.

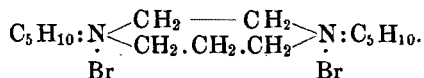
C<sub>9</sub>H<sub>21</sub>N.CH<sub>2</sub>J<sub>2</sub>. Ber. C 29.1, H 5.5.

Gef. » 28.7, » 5.5.

Die Titration mit salpetersaurem Silber zeigt, dass das eine Jodatom sich in wässriger Lösung im Ionenzustande befindet.

0.4409 g Sbst. verbrauchten 10.8 ccm <sup>1</sup>/<sub>10</sub>-n.-Silberlösung; dies entspricht 31.1 pCt. titrirbaren Jods, während der Gesamtjodgehalt 61.8 pCt. beträgt.

Aethylen-Trimethylen-Dipiperidylumbromid,



Werden molekulare Mengen Dipiperidyläthan und Trimethylenbromid auf dem Wasserbade erwärmt, so tritt bald Erstarrung ein.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 14, 1343 [1881].

<sup>2)</sup> Journ. Americ. Chem. Soc. 18, 988. Chem. Centralblatt 1897 II, 241.

Das Reactionsproduct ist in Wasser sehr leicht löslich, schwer in kaltem Alkohol, aus dem es in rhombischen Tafeln krystallisirt. Die Verbindung ist bei 300° noch nicht geschmolzen. Bei höherem Erhitzen sublimirt sie und schmilzt schliesslich unter lebhafter Zersetzung.

0.1173 g Sbst.: 0.1934 g CO<sub>2</sub>, 0.0830 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. C 45.2, H 7.5.

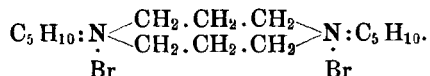
Gef. » 44.9, » 7.8.

Bei dieser Ammoniumverbindung lässt sich der gesammte Bromgehalt noch ziemlich scharf titrimetrisch bestimmen, bei den später beschriebenen Verbindungen ist dies nicht mehr der Fall.

0.1955 g Sbst. erforderten 9.7 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.-Silberlösung.

C<sub>15</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. Br 40.2. Gef. Br 39.8.

#### Di-trimethylen-diperidylinbromid,



Ein molekulares Gemisch von Diperidylpropan und Trimethylenbromid ist bei Zimmertemperatur nach 24 Stunden erstarrt. Aus der alkoholischen Lösung des Reactionsproductes fällt Aether das Ammoniumbromid als eine weisse, flockige Masse, die ausserordentlich hygroskopisch ist und beim Erhitzen leicht sublimirt, sodass sie im Trockenschrank schon bei 100° allmählich verschwindet. Zur Charakterisirung wurde sie durch Schütteln mit Chlorsilber in das Chlorid und dieses in das Platin- und Gold-Salz übergeführt. Beide Salze sind, ebenso wie die später noch zu beschreibenden Platin- und Gold-Salze, in Wasser sehr schwer löslich. Der Schmelzpunkt des Platinsalzes liegt bei 259°.

0.1020 g Sbst.: 0.0298 g Pt.

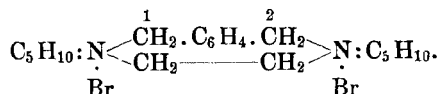
C<sub>16</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. Ber. Pt 29.5 Gef. Pt 29.2.

Das Goldsalz schmilzt bei 214°.

0.2340 g Sbst.: 0.0985 g Au.

C<sub>16</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>(AuCl<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Ber. Au 42.4. Gef. Au 42.1.

#### Aethylen-*o*-Xylylen-diperidylinbromid,



Giebt man zu der Chloroformlösung des *o*-Xylylenbromids die berechnete Menge Dipiperidyläthan, so beginnt sofort unter Erwärmung die Abscheidung einer zähen Masse, die beim Erkalten erhärtet. Aus alkoholischer Lösung wird sie durch Aether als ein sehr hygroskopisches Krystallpulver gefällt.

0.2403 g Sbst.: 0.4604 g CO<sub>2</sub>, 0.1616 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. C 52.1, H 6.9.

Gef. » 52.3, » 7.3.

Das Platinsalz schmilzt nicht, sondern verkohlt oberhalb 300°.

0.2372 g Sbst.: 0.0352 g Pt.

C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. Ber. Pt 27.5. Gef. Pt 27.5.

Das Goldsalz schmilzt bei 243°.

0.5022 g Sbst.: 0.2026 g Au.

C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>(AuCl<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Ber. Au 40.3. Gef. Au 40.3.

Auch *m*- und *p*-Xylylenbromid reagiren in Chloroformlösung unter Erwärmung mit Dipiperidyläthan, aber ohne Ausscheidung des Reactionsproducts, das durch Aether als Krystallpulver gefällt wird. Auch das durch Chlorsilber hieraus gewonnene Chlorid wird beim Eindampfen als eine krystallinische Masse erhalten.

Das Platinsalz der *m*-Verbindung zeigt den Schmp. 262°.

0.2710 g Sbst.: 0.0743 g Pt.

C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. Ber. Pt 27.5. Gef. Pt 27.3.

Das Goldsalz der *m*-Verbindung schmilzt bei 182°.

0.2378 g Sbst.: 0.0958 g Au.

C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>(AuCl<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Ber. Au 40.3. Gef. Au 40.2.

Die *p*-Verbindung liefert ein Platinsalz, das bei 220° beginnt, sich zu schwärzen, und bei 235° schmilzt, sowie ein bei 210° schmelzendes Goldsalz.

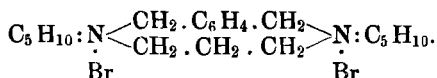
0.2395 g Sbst.: 0.0650 g Pt.

C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. Ber. Pt 27.5. Gef. Pt 27.1.

0.4346 g Sbst.: 0.1731 g Au.

C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>(AuCl<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Ber. Au 40.3. Gef. Au 40.0.

### Trimethylen-Xylylendiperidylumbromid,



Im Gegensatz zum Dipiperidyläthan reagirt das Diperidylpropan mit den Xylylenbromiden in Chloroformlösung ohne Selbsterwärmung. Nach mehrstündigem Stehen wird das Reactionsproduct durch Aether als sehr hygroskopische Krystallmasse gefällt.

Das Platinsalz der *o*-Verbindung schmilzt bei 242–243° unter Zersetzung, das Goldsalz bei 141°.

0.1948 g Sbst.: 0.0522 g Pt.

C<sub>21</sub>H<sub>34</sub>N<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. Ber. Pt 26.9. Gef. Pt 26.6.

0.2182 g Sbst.: 0.0856 g Au.

C<sub>21</sub>H<sub>34</sub>N<sub>2</sub>(AuCl<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Ber. Au 39.7. Gef. Au 39.6.



Das Platinsalz der *p*-Verbindung schmilzt bei 252<sup>0</sup>, das Goldsalz färbt sich oberhalb 140<sup>0</sup> dunkelroth und schmilzt unter Zersetzung bei 200<sup>0</sup>.

0.3076 g Sbst.: 0.0822 g Pt.

$C_{21}H_{34}N_2PtCl_6$ . Ber. Pt 26.9. Gef. Pt 26.7.

0.2626 g Sbst.: 0.1036 g Au.

$C_{21}H_{34}N_2(AuCl_4)_2$ . Ber. Au 39.7. Gef. Au 39.4.

### 515. E. Knoevenagel und E. Ebler:

#### Ueber die Anwendbarkeit der Hydroxylamin- und Hydrazin-Salze in der qualitativen Analyse.

(Ein neuer Trennungsgang in der Schwefelwasserstoffgruppe.)

(Eingegangen am 11. August 1902).

Seit dem Jahre 1893 hat P. Jannasch die Salze des Hydroxylamins und seit 1898 auch die des Hydrazins mit Erfolg in die quantitative Analyse eingegeführt<sup>1)</sup>. Es ist ihm gelungen, unter Anwendung von Hydrazinsulfat oder Hydroxylaminchlorhydrat eine Reihe guter Metalltrennungen zu erzielen: Namentlich die Trennung des Quecksilbers von Kupfer, Wismuth, Cadmium, Arsen, Antimon, Zinn, Molybdän und Wolfram, sowie von den Metallen der Schwefelammoniumgruppe durch Hydroxylaminchlorid in ammoniakalischer Lösung<sup>2)</sup>, und die Scheidung des Kupfers vom Arsen, Zinn und Zink durch Natronlauge bei Gegenwart von Hydrazinsulfat<sup>3)</sup> sind den älteren Methoden überlegen, während die Trennungen anderer Metalle den älteren Verfahren an Einfachheit und Genauigkeit gleichkommen<sup>4)</sup>. Zu erwähnen sind endlich neuere, noch nicht abgeschlossene Versuche zu quantitativen Trennungen der Metalle der Schwefelwasserstoff- und Schwefelammonium-Gruppe<sup>5)</sup> mittels Hydroxylaminchlorhydrat.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 1786 [1893] und 31, 2393 [1898].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 31, 2377, [1898].    <sup>3)</sup> Diese Berichte 33, 631 [1900].

<sup>4)</sup> Auch in der Metalloïdreihe sind durch Verwendung von Hydrazin- und Hydroxylamin-Salzen einige gute Trennungen erzielt worden. Zu erwähnen ist die Trennung des Selens und Tellurs von der Schwefelsäure und Phosphorsäure durch Hydroxylaminchlorhydrat in saurer (diese Berichte 31, 2386 [1898]), und die Trennung des Tellurs von der Schwefelsäure und Phosphorsäure durch Hydroxylaminchlorid in ammoniakalischer Lösung, ferner die Trennung des Selens einerseits, vom Tellur andererseits, durch Hydroxylaminchlorid oder Hydrazinsulfat in saurer Lösung (loc. cit.).

<sup>5)</sup> Fr. Rühl, Quantitative Trennungen mit salzsaurem Hydroxylamin. Inaug.-Diss., Heidelberg 1901. W. Kohen, Quantitative Trennungen mit Wasserstoffsperoxyd, Persulfat und Hydroxylamin. Inaug.-Diss., Heidelberg 1902.