Kolbens gesehen, der wird gewiss die vollständige Analogie dieser Erscheinung mit den Beobachtungen Quatrefages' einsehen.

Schliesslich mufs ich noch bemerken, dafs einzelne Details dieser Untersuchungen weitere, und in gewissen Fällen die Kräfte eines einzelnen Chemikers übersteigende Beobachtungen erheischen. Da jedoch ich selbst wie auch einzelne meiner Schüler in verschiedenen Richtungen diesen Gegenstand schon in Angriff genommen haben, so wäre es vielleicht wünschenswerth, dafs Collegen, die sich mit diesem Gegenstande befassen wollten, zuerst eine Rücksprache mit mir nehmen würden, damit nicht gleichzeitig ein und dasselbe Thema bearbeitet werde.

Lemberg in Galizien, Universitätslaboratorium.

Mittheilung aus dem Universitätslaboratorium zu Halle a. S.

112. Triacetondiamin;

von *W. Heintz.*

In der Arbeit „Ueber die Existenz des Acetonins“ *) erwähne ich einer basischen Substanz **), deren Platinchloridverbindung ich bisher nur hatte analysiren können. Es war mir daher bis dahin nur möglich, festzustellen, dafs dieser Körper, trotz der Aehnlichkeit, welche er in der Zusammensetzung mit Städeler's und Mulder's Acetonin darbietet, damit doch nicht verwechselt werden kann. Ich mufste es

*) Diese Annalen 201, 102.

**) Dasselbst 201, 108 f.

aber unentschieden lassen, ob die Basis, im bei 105° C. getrockneten Platinsalz ein Molecul Wasser bindend, die Zusammensetzung des vermeintlichen Acetonins besitze, also sauerstofffrei, oder ob sie nach der Formel $C_9H_{10}N_2O$ zusammengesetzt und also eine sauerstoffhaltige zweisäurige Basis sei. Ja der Umstand, dafs ich selbst, wie Schüler von mir, mehrfach Platinverbindungen beobachtet haben, welche zwei verschiedene einsäurige Basen enthielten, verleitete mich, es für das wahrscheinlichste zu halten, dafs auch jenes Platinsalz in die Kategorie dieser Doppel- oder vielmehr Tripelverbindungen gehöre und dafs es neben Platinchlorid die salzsaurer Verbindungen des Diacetonamins und des noch nicht bekannten Isopropylenimids enthalte.

Diese Ansicht hat sich neuerdings, wie ich im folgenden darthun werde, als irrig erwiesen.

Um mehr dieser Base darzustellen habe ich mich genau derselben Methode bedient, welche ich früher benutzt und in dem oben citirten Aufsätze *) beschrieben habe. Nur wendete ich ein mehrfach gröfseres Quantum der Mischung an, nämlich 2,5 Kilo concentrirte wässrige Ammoniakflüssigkeit, 1,25 Kilo Schwefelkohlenstoff und ebensoviel Aceton. Die Dauer der Einwirkung betrug wie früher 4 Wochen.

Ich habe aber diefsmal die resultirende wässrig-ammoniakalische Lösung, nachdem sie mit Salzsäure übersättigt, die Mischung verdunstet und der gröfste Theil des Salmiaks durch Alkohol und Aether entfernt worden war, mit Oxalsäure unter stetem Ersatz des verdunstenden Wassers lange Zeit im Wasserbade erhitzt, um schon dadurch wenigstens einen Theil des salzsauren Salzes in oxalsaures zu verwandeln. Schliesslich mufste dann allerdings doch noch eine bedeutende Menge Salzsäure durch oxalsaures Silber entfernt werden.

*) S. 106 f.

Das durch Verdunsten der wässrigen Lösung erhaltene Salzgemisch wurde nun durch mehrfaches Auskochen mit Alkohol von den darin löslichen Salzen, namentlich auch von saurem oxalsaurem Diacetonamin vollkommen befreit.

Das hierbei ungelöst gebliebene Salzgemisch habe ich zur Entfernung des Ammoniaksalzes in heissem Wasser gelöst und der Erkaltung überlassen. Es war soviel Wasser gewonnen worden, dafs das oxalsaure Salz der organischen Base gelöst blieb. Das beim Erkalten ausgeschiedene oxalsaure Ammoniak wurde durch Filtration entfernt und die filtrirte Flüssigkeit unter stetem Umrühren verdunstet, bis sich eine reichliche Menge fester Substanz ausgeschieden hatte, welche von der heifsen Flüssigkeit durch Absaugen getrennt und sofort durch Erkalten der heifsen concentrirten wässrigen Lösung umkrySTALLISIRT wurde.

Aus den darauf vereinigten Mutterlaugen gelang es noch einmal in ganz gleicher Weise etwas oxalsaures Ammoniak abzuschcheiden und etwas des oxalsauren Salzes der Basis zu gewinnen. Beide Portionen des letzteren wurden vereinigt und zur Entfernung der letzten Spur des Ammoniaksalzes noch einmal umkrySTALLISIRT.

Die Mutterlaugen, welche endlich übrig blieben, habe ich benutzt, um zu versuchen, ob die Basis, die darin mit oxalsaurem Ammoniak verunreinigt war, daraus ohne Zersetzung sich abscheiden lassen werde.

Zu dem Ende wurden dieselben im Wasserbade verdunstet und der Rückstand nochmals mit Alkohol ausgekocht, der aber nicht merkliche Mengen Substanz auflöste und einen vollständig farblosen Rückstand liefs.

Die wässrige Lösung desselben wurde durch concentrirte Kalilösung zersetzt und die Basis, die anfänglich gelöst blieb, durch einen bedeutenden Ueberschufs des Fällungsmittels als ein öliges Körper auf der Oberfläche abgeschieden.

In Aether ist die Basis nicht ganz leicht löslich. Indessen läßt sie sich durch dieses Lösungsmittel doch vollkommen von der Kalilösung trennen.

Die ätherische Lösung hinterliefs bei der Destillation im Wasserbade fast die ganze Menge der Basis als eine dickflüssige in Wasser lösliche Flüssigkeit, während mit dem Aether das Ammoniak entwich.

Die Quantität der so gewonnenen Basis war nicht bedeutend. Ich benutzte sie deshalb nur, um ihre Identität mit der in dem gereinigten oxalsauren Salz enthaltenen zu constatiren und zugleich das neutrale Salz derselben kennen zu lernen.

Zu dem Zweck neutralisirte ich die Basis genau mit Oxalsäure und dampfte die Lösung ein. Es blieb ein in Wasser sehr leicht lösliches, aber doch krystallisirendes Salz zurück, welches aus der wässrigen Lösung durch Ueberschichten mit Alkohol umkrystallisirt wurde.

Die hierbei resultirende Mutterlauge wurde nach Oxalsäurezusatz verdunstet, der trockne Rückstand durch absoluten Alkohol von der überschüssigen Oxalsäure befreit und aus der wässrigen Lösung umkrystallisirt. Das hierbei erhaltene saure oxalsaure Salz war in allen Stücken demjenigen gleich, welches ich wie weiter oben beschrieben gewonnen hatte. Namentlich zeigte sich vollkommene Uebereinstimmung in der Löslichkeit, in der Form (die von den wichtigeren Flächen gebildeten Winkel wurden gemessen und die entsprechenden vollkommen gleich befunden) und im optischen Verhalten der Krystalle, sowie in ihrem Wassergehalt.

Hieraus ergibt sich auch ohne weitere analytische Untersuchung, die nur zu unnützer Verschwendung des kostspieligen und schwer zu beschaffenden Materials geführt hätte, mit voller Sicherheit, dafs aus dem oxalsauren Salz der Base diese ohne Zersetzung abgeschieden werden kann.

Die Mutterlauge endlich vom Umkrystallisiren des oxalsauren Salzes diente mir dazu, die Identität des daraus dargestellten Platinsalzes mit dem früher beschriebenen darzutun. Bei Verdunstung derselben im Vacuum nach Zusatz von Platinchlorid blieb ein Rückstand, der mit Aether-Alkohol extrahirt ein Platinsalz hinterliefs, welches in allen Eigenschaften mit jenem übereinstimmte, auch den gleichen Platingehalt besafs. (Ich fand darin 33,48 pC. Platin.)

Schon der Umstand, dafs die aus dem oxalsauren Salz abgeschiedene Basis, wenn sie so vielen Operationen wie oben beschrieben unterworfen und dann in Platinsalz zurückverwandelt wird, dasselbe Salz liefert, wie das oxalsaurer Salz selbst, spricht dafür, dafs meine Ansicht, dieses Platinsalz möchte zwei verschiedene organische Basen enthalten, nicht festgehalten werden darf. Den Beweis dafür aber liefert die Zusammensetzung der oxalsauren Salze der Basis, namentlich des sauren Salzes. Die Basis hat demnach die Zusammensetzung $C_9H_{20}N_2O$ und mufs als Triacetondiamin bezeichnet werden. Ihre Entstehung wird durch die folgende Gleichung verdeutlicht :

Ihre Bildungsweise unterscheidet sich daher von der des Triacetonamins allein dadurch, dafs die drei sich unter Wasserbildung verkettenden Acetonmolecule die dabei von ausen her zu entnehmenden zwei Wasserstoffatome nicht aus einem, sondern aus zwei verschiedenen Ammoniakmoleculen herbeiziehen. Es ist daher auf's äußerste wahrscheinlich, dafs die Structur dieser Basis durch die Formel

auszudrücken ist.

Saures oxalsaures Triacetondiamin.

Wie dieses Salz gewonnen und rein erhalten wird, ist weiter oben schon angegeben.

Es bildet schöne farblose prismatische Krystalle, welche Herr Dr. L ü d e c k e einer genauen krystallographischen Untersuchung unterworfen hat. Derselbe hat die Güte gehabt, mir darüber folgendes mitzuteilen.

Die Krystallformen des sauren oxalsauren Triacetondiamins gehören dem monoklinen Krystallsystem an. In nebenstehender Figur ist die Fläche *a* das Orthopinakoid (Naumann'sche Bezeichnungsweise) $\infty P \infty (100)$, *b* das Klinopinakoid $\infty P \infty (010)$, und endlich *c* das basische Pinakoid $OP (001)$. Die beiden Flächen *a* und *b* sowohl, als *b* und *c* stehen auf einander senkrecht;

es wurde $a : b = 89^{\circ}59'9''$ (Normalenwinkel)

und $b : c = 90^{\circ}1'2''$ gemessen.

Die Neigung von *c* : *a* beträgt $103^{\circ}27'$, demnach beträgt β , die Neigung der Klinodiagonale *a* zur Verticalaxe *c* $76^{\circ}33'0''$. Die Fläche *s* stellt die monokline Säule $\infty P (110)$ dar, ihre Neigung zu *a* betrug $137^{\circ}29'$ und zu *b* $132^{\circ}31'0''$. Hieraus berechnet sich der Säulenwinkel von ∞P zu $94^{\circ}58'$. Endlich sieht man an dem Krystalle noch ein hinteres Orthohemidoma $d = 1 \bar{P}, \infty (\bar{1}01)$, dessen Neigung zu *d* gleich $124^{\circ}0'9''$ gefunden wurde.

Controlirte Zonen *a s b* und *a c d*.

Aus den drei Gröfsen

$$\beta = 76^{\circ}33'$$

$$a : s = 137^{\circ}29' \text{ und}$$

$$c : d = 124^{\circ}09' \text{ findet man die Axen-}$$

längen :

$$\text{Klinoaxe } a : \text{Orthoaxe } b : \text{Verticalaxe } c :$$

$$= 0,9427 : 1 : 1,0619.$$

Uebereinstimmend mit dem monoklinen System findet man, daß die Elasticitätsachsen, wenn man durch *c* beobachtet, parallel und normal der Symmetrieebene *b* sind und daß andrerseits durch *b* betrachtet dieselben mit der Kante *c/b* einen Winkel von 6° resp. 96° bilden. Die Spaltbarkeit ist nach der Symmetrieebene vorhanden und sehr vollkommen.

In Wasser ist diese Verbindung in reichlicher Menge löslich, namentlich in der Wärme. Die Differenz der Löslichkeit derselben in heißem und in kaltem Wasser ist ziemlich bedeutend, so daß sich beim Erkalten der concentrirten heißen Lösung eine bedeutende Menge in Krystallen ausscheidet.

In Alkohol und Aether ist das Salz nicht löslich, selbst nicht beim Kochen.

An der Luft verändert es sich nicht, bei höherer Temperatur aber werden die Krystalle undurchsichtig, weiß, zerfallen indeß nicht zu Pulver. Bei stärkerem Erhitzen schmilzt es unter Bräunung und Blasenwerfen. Es bilden sich weißse Dämpfe, die stark alkalisch reagiren, entzündlich sind und mit leuchtender Flamme brennen. Schließlich bleibt ein geringer kohliger, schwierig vollkommen verbrennender Rückstand. Wird das entwässerte Salz im Rohr erhitzt, so bilden sich zuerst farblose bis gelbliche Tropfen und ein festes, aus kleinen Körnchen und Nadelchen bestehendes Sublimat. Der Inhalt des Rohrs besitzt den Geruch nach Mesityloxyd. Wasser liefs in der That einen ölähnlichen Körper ungelöst.

Die Zusammensetzung dieses oxalsauren Salzes ergibt sich aus folgenden Daten :

1) Bestimmung des Wassergehalts.

1.	0,2784 g	verloren bei 105°	0,0138	Wasser.
2.	0,2972	" " " "	0,0142	"
3.	0,2802	" " " "	0,0136	"
4.	0,2484	" " " "	0,0121	"
5.	0,2824	" " " "	0,0139	"

2) Analyse der wasserfreien Substanz.

- I. 0,2596 g lieferten bei der Bestimmung der Oxalsäure 0,0823 Calciumoxyd.
 II. 0,2654 g gaben bei der Stickstoffbestimmung nach der Methode von Will und Varrentrapp 0,1460 Platin.
 III. 0,2418 g gaben 0,8896 Kohlensäure und 0,1488 Wasser.
 IV. 0,2807 „ „ 0,3748 „ „ 0,1444 „

Hieraus ergibt sich folgende Zusammensetzung :

	Berechnet für $C_{13}H_{24}N_2O_9$	Gefunden			Mittel
		II.	III.	IV.	
Kohlenstoff	44,32	—	43,94	44,31	44,13
Wasserstoff	6,82	—	6,88	6,95	6,91
Stickstoff	7,95	7,82	—	—	7,82
Sauerstoff	40,91	—	—	—	41,14
	100,00				100,00.

Die empirische Formel $C_{13}H_{24}N_2O_9$ führt ungezwungen zu der Formel $C_9H_{20}N_2O + 2H_2C_2O_4$, nach welcher das Salz 51,14 pC. Oxalsäurehydrat enthalten muß, während Versuch I 50,97 pC. ergibt.

Aus den fünf Wasserbestimmungen folgt für den Krystallwassergehalt der Verbindung im Mittel 4,89 pC. Diese Quantität entspricht fast genau einem Molecul. Die Rechnung ergibt 4,86 pC.

Dieselbe Menge Wasser enthält das aus der freien Basis wieder dargestellte saure oxalsäure Salz, welches, wie schon oben erwähnt, nach der Untersuchung des Herrn Dr. Lüdcke auch in Bezug auf Krystallgestalt und optisches Verhalten mit dem unmittelbar erhaltenen vollkommen übereinstimmt. 0,1813 g gaben 0,0088 Wasser, entsprechend 4,85 pC.

Neutrales oxalsaures Triacetondiamin.

Dieses Salz, welches ich, wie schon oben beschrieben, aus der freien Basis dargestellt habe, ist viel leichter in Wasser löslich, als das saure. In Alkohol, selbst kochendem, ist es fast ganz unlöslich. Doch scheidet die kochend gesättigte

alkoholische Lösung beim Erkalten eine freilich nur äußerst geringe Menge des Salzes in sehr kleinen Krystallen ab.

Aus der Lösung in sehr wenig Wasser, sowie aus der mit Alkohol überschichteten, weniger concentrirten wässrigen Lösung krystallisirt das Salz in sehr zarten, flachen, oft concentrisch gruppirten Nadeln, welche sehr schwach alkalische Reaction besitzen.

Beim Erhitzen bis 105° verändert sich das Salz nicht im mindesten. In stärkerer Hitze verhält es sich ganz wie das saure Salz, mag die Erhitzung an der Luft oder im Röhrchen geschehen.

0,2648 g gaben bei der Oxalsäurebestimmung 0,0574 Calciumoxyd, was einem Oxalsäuregehalte von 34,84 pC. entspricht; gemäß der Formel $C_9H_{10}N_2O + H_2C_2O_4$ muß es 34,35 pC. enthalten.

Salzsaures Triacetondiamin.

Das salzsaure Salz habe ich in der Weise dargestellt, daß ich das saure oxalsaurer Salz, Chlorcalcium und kohlen-sauren Kalk genau im Verhältniß ihrer Moleculargewichte abwog, letztere Verbindung in Essigsäure löste, mit dem Chlorcalcium vermischte und nun die heiße wässrige Lösung des oxalsaurer Salzes zu der verdünnten heißen Lösung jenes Gemisches allmählig hinzufügte. Die filtrirte Flüssigkeit wurde darauf im Wasserbade bis zur Syrupdicke verdunstet.

Der dickflüssige farblose Rückstand erstarrt, wenn das Wasser möglichst vollständig vertrieben ist, beim Erkalten zu einer opaken, weißen, wenig krystallinisch erscheinenden Masse. Ueberläßt man aber die etwas mehr Wasser enthaltende, beim Erkalten flüssig bleibende Masse der freiwilligen Verdunstung, so bilden sich große, farblose, durchsichtige, prismatische Krystalle des salzsauren Salzes.

Wird die kalte syrupartige Lösung desselben in einer kleinen Menge absoluten Alkohols gelöst, so scheidet sich

beim Erkalten nichts aus. Fügt man dann etwas Aether hinzu, so setzt sich eine farblose Flüssigkeit am Boden des Gefäßes ab. Wird dann mehr Alkohol hinzugefügt und die warme Mischung mit so viel Aether versetzt, daß die entstandene Trübung sich eben noch löst, so scheiden sich beim Erkalten kleine krystallinische Körner aus. Mittelst dieser Eigenschaft der Verbindung kann sie leicht umkrystallisirt werden. Irgend deutliche Krystalle habe ich aber auf diese Weise nicht erhalten können. Daß aber die so gereinigte Substanz die reine salzsaure Verbindung des Triacetondiamins ist, geht aus der Chlorbestimmung hervor.

0,2003 g der bei 105° C. nicht an Gewicht verlierenden Substanz gaben 0,2370 Chlorsilber, entsprechend 29,25 pC. Chlor. Der Formel $C_9H_{10}N_4O + 2 ClH$ entsprechen 26,98 pC.

Auch die durch freiwilliges Verdunsten der wässrigen syrupdicken Lösung entstehenden großen prismatischen Krystalle sind frei von Krystallwasser, und absoluter Alkohol löst das trockne Salz nur schwierig. Selbst 98 procentiger löst es nur langsam. Es ist mir nicht gelungen, ohne Zusatz von Aether aus der alkoholischen Lösung Krystalle zu erzielen.

Erhitzt man das Salz in einem Proberöhrchen auf 145° C., so färbt es sich bräunlich-gelb, ohne zu sublimiren. Bei 200° C. aber entsteht ein festes Sublimat, welches indessen aus Salmiak besteht, da es mit Platinchlorid die schwerlöslichen octaëdrischen Krystalle von Platinsalmiak liefert.

Auf Platinchloridzusatz entsteht das schon früher beschriebene ziemlich schwer lösliche Platinsalz. Mit Goldchlorid in verdünnter Lösung gemischt zeigt sich zunächst keine Erscheinung. Ueberläßt man aber die Mischung der Verdunstung, so bilden sich gelbe, oft ziemlich lange nadelförmige Krystalle der Goldverbindung.

Diese Goldverbindung habe ich nicht weiter untersucht, weil eine inzwischen gemachte Beobachtung mir eine ander-

weite Verwerthung der noch vorhandenen kleinen Mengo des salzsauren Salzes weit wichtiger erscheinen liefs.

Ich hatte nämlich die alkoholisch-ätherischen Lösungen des salzsauren Salzes, welche beim Umkrystallisiren erhalten worden waren, vereinigt und mit einem sehr bedeutenden Ueberschufs von Aether versetzt. Es schied sich dadurch in der That noch eine merkliche Menge eines weissen krystallinischen Körpers ab und die davon getrennte Flüssigkeit blieb auf ferneren Zusatz von Aether klar.

Diese ätherische Lösung enthielt aber noch das Salz einer Basis, welche nicht unverändertes Triacetondiamin war. Es blieb beim Verdunsten der Lösung als eine etwas bräunlich gefärbte dickflüssige Flüssigkeit zurück und lieferte auf Zusatz von Platinchlorid ein schwerlösliches Platinsalz von ganz anderer Zusammensetzung als das des Triacetondiamins.

Das umkrystallisirte, übrigens wasserfreie Salz ergab nämlich bei der Analyse folgende Zahlen :

0,2030 g lieferten 0,2217 Kohlensäure, 0,0976 Wasser und 0,0561 Platin.

Wenn man aus der Platin- auch die Chlor- (6 At.) und Stickstoffmenge (2 At.) berechnet, was in diesem Falle ohne Zweifel geschehen kann, da die Muttersubstanz, das Triacetondiamin, so vielsäurig ist als sie Stickstoffatome enthält und kein Grund vorhanden ist, welcher die Annahme zuliefse, dieses Verhältnifs sei bei der Bildung der neuen Substanz geändert, so folgt aus obigen Zahlen folgende Zusammensetzung :

	Berechnet für $C_{18}H_{26}N_2O_4PtCl_6$	Gefunden
Kohlenstoff	29,90	29,78
Wasserstoff	4,98	5,34
Stickstoff	3,88	3,92
Sauerstoff	4,43	3,50
Platin	27,32	27,64
Chlor	29,49	29,82
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00.

Die Zusammensetzung der Verbindung scheint hiernach die des Triacetonaminplatinsalzes zu sein. Die geringen Abweichungen im Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Platinegehalt, welche nur einige Zehntel Procent betragen, erklären sich durch einen geringen Gehalt an dem Platinsalz des Triacetondiamins, welches ja auch schwer löslich ist. Platinsalmiak war in dem analysirten Salz selbst mittelst des Mikroskops nicht zu entdecken.

Gleichwohl mußte bei der Umwandlung des Triacetondiamins in einen Körper von der Zusammensetzung des Triacetonamins Ammoniak entstanden sein. In der Mutterlauge von der Krystallisation des analysirten Salzes fand sich in der That eine Spur Ammoniumplatinchlorid, aber eine so geringe, daß auch daraus schon der Schluß gezogen werden durfte, daß das auskrystallisirte analysirte Salz frei davon gewesen sein mußte.

Offenbar war der Salmiak durch die sehr große Menge des zugemischten Aethers so gut wie vollständig abgeschieden worden. In der That befand sich eine bedeutende Menge Salmiak in dem Niederschlag, von welchem jene sehr ätherreiche Lösung abfiltrirt worden war, gleichzeitig aber auch eine nicht unbedeutende Menge Triacetondiamin.

Durch alles dieses wird es höchst wahrscheinlich, daß das Triacetondiamin beim Verdunsten in saurer Lösung in Salmiak und eine Basis von der Zusammensetzung des Triacetonamins zerfällt. Die Eigenschaften aber des analysirten Platinsalzes sind von denen des Triacetonaminplatinchlorids wesentlich verschieden.

Dieses krystallisirt nämlich in langen, gelben, wasserhaltigen, nadelförmigen Krystallen, während das analysirte Salz wasserfrei war und in kurzen prismatischen Krystallen anschoß.

Die Idee, es könne ein Isotriacetonamin vorliegen, veranlaßte mich, die mir zu Gebote stehende nicht mehr grofse Menge des salzsauren Salzes zu dem Versuche zu verwenden, die Richtigkeit dieses Gedankens zu prüfen.

Nach 60 stündigem Kochen der wässrigen Lösung des salzsauren Triacetondiamins war die Zersetzung der Basis fast ganz vollendet. Es war eine kleine Menge einer schmierigen, in Wasser nicht löslichen Substanz entstanden. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit enthielt verhältnißmäfsig viel Salmiak und nur sehr wenig des salzsauren Salzes einer anderen Basis. Als die ziemlich concentrirte wässrige Lösung des in Aether-Alkohol gelöst gewesenen Gemisches dieser salzsauren Salze mit etwa dem 6fachen Volum Alkohol und etwa dem 30fachen Aether vermischt wurde, schied sich viel fast ganz reiner Salmiak aus. In der Lösung blieb auch noch etwas Salmiak neben dem erwähnten salzsauren Salze.

Das daraus erzeugte Platinsalz besafs alle Eigenschaften des Triacetonaminplatinchlorids. Es bildete lange, oft die ganze Flüssigkeitsschicht durchsetzende gelbe, im Vacuum über Schwefelsäure verwitternde Nadeln. Sein Wasser und Platingehalt war der des genannten Triacetonaminsalzes.

0,1670 g verloren bei 100 bis 105° C. 0,0110 Wasser.

0,1560 g der wasserfreien Substanz hinterliefsen 0,0422 Platin.

Gefunden sind 6,59 pC. Wasser und 27,05 pC. Platin. Die Rechnung verlangt 6,95 Wasser und 27,32 Platin.

Das Triacetondiamin zerfällt hiernach beim anhaltenden Kochen der wässrigen Lösung seines salzsauren Salzes in Salmiak und salzsaures Triacetonamin. Ich glaube annehmen zu dürfen, dafs auch bei der Verdunstung des salzsauren Salzes gleich nach Darstellung desselben im wesentlichen die gleiche Zersetzung statthatte, dafs aber die Reindarstellung der Triacetonaminverbindung in diesem Falle nicht gelungen war, weil die Zersetzung nur zum kleinsten Theil stattge-

funden hatte. Darauf glaube ich es zurückführen zu dürfen, daß in diesem Falle das wasserfreie und nicht das wasserhaltige Salz entstanden war.

Außer der erwähnten Zersetzung des Triacetondiamins findet aber noch eine andere statt, die in dem Zerfall desselben in Salmiak und in Acetoncondensationsproducte besteht. Das ergiebt sich aus der Bildung der in Wasser nicht löslichen schmierigen Substanz und aus der verhältnißmäßig großen Quantität gebildeten Salmiaks.

Diejenigen sauerstoffhaltigen Basen, welche bei der Einwirkung des Ammoniaks auf Aceton entstehen und leicht haben isolirt werden können, das Di- und Triacetonamin, bilden sich auch dann, wenn außer diesem Körper noch Schwefelkohlenstoff zugegen ist *). In diesem Falle aber entsteht noch eine dritte Basis, die sehr gut charakterisirte Salze bildet, das Triacetondiamin. Der Gedanke liegt nahe, diese dritte Basis möchte auch in jenem Falle entstehen und bisher übersehen worden sein.

Wäre dieß der Fall, so müßte bei der Darstellung des sauren oxalsauren Diacetonamins nach der Methode von Sokoloff und Latschinoff das saure Salz derselben als in kochendem Alkohol unlöslich mit viel oxalsaurem Ammoniak gemengt ungelöst bleiben; wenn jenes Diacetonaminsalz durch kochenden Alkohol ausgezogen wird.

Ich habe deshalb versucht, aus diesem bisher für reines oxalsaures Ammoniak gehaltenen, in Alkohol nicht löslichen Körper eine Triacetondiaminverbindung darzustellen, und ist mir das wirklich gelungen. Nachdem das in der Kälte so schwer lösliche oxalsaure Ammoniak durch Krystallisation möglichst entfernt war, präcipitirte ich das noch vorhandene

*) Diese Annalen 201, 90.

Ammoniak durch vorsichtigen Zusatz von Platinchlorid, so lange dadurch noch sofort eine Trübung entstand, filtrirte den Niederschlag ab und fügte nun einen geringen Ueberschuss von Platinchlorid hinzu. Die nun im Vacuum über Schwefelsäure und Aetznatron zur Trockne gebrachte Flüssigkeit wurde mit Aether-Alkohol extrahirt und der darin nicht lösliche Rückstand aus der wässrigen Lösung umkrystallisirt, wobei auf die Entfernung der letzten Spuren Platinsalmiak ganz besondere Sorgfalt verwendet wurde.

Die erhaltenen Krystalle besaßen durchaus alle die Eigenschaften, welche ich in der früheren Arbeit als dem nun als Platinsalz des Triacetondiamins erkannten Körper angehörig bezeichnet habe. Eine analytische Untersuchung desselben wäre kaum erforderlich gewesen. Doch habe ich wenigstens den Wasser- und Plattingehalt einer Probe desselben ermittelt.

0,2173 g verloren bei 105° C. 0,0183 Wasser.

0,1990 g der wasserfreien Substanz lieferten 0,0666 Platin.

Daraus ergibt sich 8,42 pC. Wasser und 33,47 pC. Platin. Die Rechnung verlangt resp. 8,46 und 33,78 pC.

Hiernach ist es keinem Zweifel unterworfen, daß auch bei der Einwirkung von Ammoniak allein auf Aceton Triacetondiamin entsteht, freilich in verhältnißmäßig nur geringer Menge.

Es sei mir gestattet, dem Herrn Paul Senf, welcher mich bei der Ausführung der in den vorstehenden Arbeiten beschriebenen Versuche auf das thatkräftigste und erfolgreichste unterstützt hat, an dieser Stelle meinen besten Dank öffentlich auszusprechen.

Halle, den 30. März 1880.