

sprüngliche Base (32.78° C) und die unter A aufgeführten Zahlen weisen auf dieselbe Substanz hin, die ich durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid erhalten habe und von der später die Rede sein wird.

Dass Liebscher beim Aufblasen der Röhre eine auf Chlor-methyl zu deutende Flammenreaktion wahrnahm, erklärt sich wohl am einfachsten durch meine beim Studium der Lupininsalze gemachte Beobachtung, dass dieselben, besonders das salzsaure Salz, in die Flamme gebracht, derselben eine intensiv grüne Färbung ertheilen.

Während also auf Grund der vorliegenden Analysenresultate ein Kohlenstoffverlust vom ursprünglichen Molekül durch Austritt von Methylgruppen nicht angenommen werden kann, scheinen die unter B angegebenen Zahlen mit grosser Wahrscheinlichkeit auf ein Platinsalz der Base $C_{21}H_{40}N_2O_2 \cdots H_2O$ hinzudeuten, denn:

Gefunden (Liebscher)		Berechnet für $C_{21}H_{38}N_2O \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$
C	$\left\{ \begin{array}{l} 33.89 \\ 33.63 \end{array} \right\}$ Mittel 33.76	33.73 pCt.
H	$\left\{ \begin{array}{l} 6.03 \\ 5.91 \end{array} \right\}$ Mittel 5.97	5.35 -
Pt	$\left\{ \begin{array}{l} 26.67 \\ 26.62 \end{array} \right\}$ Mittel 26.64	26.51 -

Es würde damit die Existenz einer Base von der Zusammensetzung $C_{21}H_{38}N_2O$ angezeigt sein.

358. Georg Baumert: Zur Kenntniss der Lupinenalkaloide. II.

(Eingegangen am 15. August.)

Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf salzsaures Lupinin.

1 g salzsaures Lupinin wurde mit der 3 bis 4 fachen Menge von Phosphorsäureanhydrid in einer Lintner'schen Druckflasche in einem Paraffinbade erhitzt. Bei $175-180^{\circ}$ C. begann der Flascheninhalt glasig zu werden, sich zu bräunen und zusammenzuschmelzen. Beim Oeffnen der Flasche machte sich ein scharfer, an Phosphor oder Phosphorwasserstoff erinnernder Geruch bemerkbar. Der Flascheninhalt wurde in Wasser gelöst und durch Filtration von einer braunen, amorphen, wie Phosphor verbrennenden Masse befreit. Aus dem Filtrat schied Aetznatron eine schwach gelbe, ölige Flüssigkeit aus, die einen unangenehmen, an Mäuse erinnernden Geruch besass, im Wasserstoffstrome bei circa 215° , jedoch anscheinend nicht ganz un-

zersetzt, destillierte, in Wasser unlöslich und leichtflüssig war, kurz Eigenschaften zeigte, wie sie von Liebscher an seiner durch Einwirkung von Salzsäure auf Lupinin erhaltenen Base beobachtet worden waren.

Das Platinsalz schied sich aus wässriger Lösung in kurzer Zeit in Form orangerother, streifenförmig aneinander gelagerter Blätter aus, die beim Umkrystallisiren als Warzen wieder erschienen.

Die Analysen, deren Belege sich in meiner Originalarbeit befinden, führten zur Formel $C_{21}H_{40}N_2O_5 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$

	Gefunden		Berechnet
C	30.78	30.92	30.99 pCt.
H	5.20	5.29	5.16 -
Pt	24.37	24.34	24.35 -

Eine nachträglich ausgeführte Stickstoffbestimmung bestätigte die angenommene Formel:

0.2365 g der bei 105° kein Wasser abgebenden Substanz lieferten 7.5 ccm N bei 18.5° C. und 744 mm Ba. entsprechend 0.00845655 g = 3.57 pCt. N, während die Theorie 3.44 pCt. verlangt.

Die Analysen stammen von Präparaten verschiedener Darstellungen:

Demnach wäre bei dreistündiger Erhitzung von salzsaurem Lupinin mit Phosphorsäureanhydrid auf 180° kein Wasseraustritt erfolgt, sondern es hätte eine Oxydation (Addition von 3 Atomen Sauerstoff) stattgefunden.

Die von Liebscher angegebene Zusammensetzung des Platinsalzes der durch Einwirkung von Salzsäure auf Lupinin bei 150° erhaltenen Base: C 30.26 : H 5.34 : Pt 24.96 pCt. stimmt zwar mit den von mir gefundenen Zahlen wenig überein, indessen ist es bei der Gleichheit der Eigenschaften seiner Substanz mit der meinigen durchaus wahrscheinlich, dass beide identisch sind.

Meine oben angegebenen Analysenresultate beziehen sich nur auf das nicht umkrystallisierte Platinsalz, an dessen Reinheit trotzdem nicht zu zweifeln ist. Krystallisirt man aber die Blätter um — dieselben sind nur durch anhaltendes Kochen in wässrige Lösung zu bringen, in Alkohol sind sie ganz unlöslich —, so scheiden sie sich beim Erkalten, auch wenn ein Ueberschuss von Wasser vermieden wird, nicht sogleich wieder aus. Erst beim Verdunsten des Lösungsmittels erscheinen sie — ganz wie es bei Liebscher der Fall war — in hellrothen Warzen wieder, die wohl mit dem ursprünglichen Salze nicht mehr identisch sind; denn abgesehen davon, dass das umkrystallisierte Salz seine Schwerlöslichkeit und seine charakteristischen

krystallographischen Eigenschaften verloren hat, ist auch seine Zusammensetzung anscheinend verändert; denn

0.1670 g verloren bei 105° C. 0.0028 g = 1.68 pCt. H₂O und hinterliessen beim Verbrennen 0.0416 g = 25.33 pCt. Pt.

Das vorher wasserfreie Salz scheint nun offenbar Krystallwasser zu enthalten und der Platingehalt ist um 1 pCt. gestiegen.

Demselben würde ein Salz von der Zusammensetzung



entsprechen und die Zusammensetzungsänderung der ursprünglichen Blättchen beim Umkrystallisiren fände demnach in einer Wasserabspaltung ihre Erklärung.

Mag dem sein, wie ihm wolle, sicher ist nur soviel, dass das ursprüngliche Platinsalz, ein durch Eigenschaften und Zusammensetzung scharf charakterisirtes Individuum, schon beim Kochen mit Wasser seine eigenthümlichen Merkmale verliert und eine andere Zusammensetzung annimmt.

Es beschäftigen mich weitere Versuche dem Lupinin ein oder zwei Moleküle Wasser zu entziehen.

Halle a/S., August 1881. Laboratorium der agric.-chem. Versuchsstation.

359. B. Reinitzer: Ueber die Existenz des Phosphorigsäureanhydrids.

(Eingegangen am 15. August.)

In einer von mir mit H. Goldschmidt gemeinsam ausgeführten, in Jahrgang XIII, S. 845 dieser Berichte im Auszug publicirten Arbeit haben wir auf die Nothwendigkeit einer Revision der Arbeiten der älteren Chemiker über die sogenannten Phosphorsuboxyde hingewiesen. Die von mir aufgenommene Untersuchung, deren Resultate zur Veröffentlichung in den Sitzungsberichten der Kaiserl. Akademie zu Wien bestimmt sind, muss gegenwärtig eine Unterbrechung erfahren, und es sollen daher die bisher erlangten Resultate in kurzem Auszuge hier angeführt werden, wobei bezüglich aller Einzelheiten auf die später folgende ausführliche Darlegung in den Akademieberichten verwiesen werden muss.

Es gilt als eine seit 80 Jahren sicher stehende, in allen Lehrbüchern angeführte Thatsache, dass das Produkt der Verbrennung des gewöhnlichen Phosphors bei sehr allmählichem Luftzutritt das Anhydrid der Phosphorigen Säure, Phosphortrioxyd sei. Eine Reihe von Gründen theoretischer Art, die sich bei dem Studium der Verhältnisse des Phosphorsuboxyds von Leverrier ergaben, liessen mich die Un-