

Da die obgenannten Forscher beabsichtigen, Dextrine in möglichst einheitlicher Form darzustellen, und meine Glycerinschmelzmethode möglicherweise derartige Producte liefern dürfte, so verzichte ich sehr gern auf eine Fortsetzung der mir vorbehaltenen Arbeit; umsomehr, als ich derzeit noch nicht in der Lage bin, mich mit derselben zu befassen.

Chemisch - technologisches Laboratorium der k. k. deutschen technischen Hochschule in Prag.

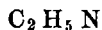
**549. A. W. v. Hofmann: Zur Geschichte der Aethylenbasen.  
Ueber die Eigenschaften des Diäthylendiamins.**

[Aus dem I. Berliner Univ.-Labor. No. DCCCL.]

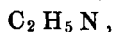
(Vorgetragen vom Verfasser.)

Meine Arbeiten über die Aethylenbasen gehen über dreissig Jahre zurück. Ich bin seit jener Zeit nur selten wieder mit diesen Körpern zusammengetroffen, habe auch nur wenige neue Beobachtungen über dieselben mittheilen können. Dagegen sind sie von anderer Seite mehrfach bearbeitet worden. Das erste Glied der Reihe, das Aethylen-diamin, ist in der That durch diese Untersuchungen auch ziemlich gut bekannt geworden; die Geschichte der höher gegliederten Aethylenbasen lässt aber noch Vieles zu wünschen übrig. So sind namentlich die Eigenschaften des Diäthylendiamins bisher nur unvollkommen studirt worden.

In der Literatur wird das Diäthylendiamin gewöhnlich als eine bei 170° siedende Flüssigkeit beschrieben<sup>1)</sup>. Cloëz<sup>2)</sup>, welcher zuerst die Einwirkung von Ammoniak auf Aethylenbromid studirte, beschreibt unter dem Namen Acetyliak eine flüssige Base, welche er durch die Formel



darstellt und deren Siedepunkt bei 200° angegeben wird. Natanson<sup>3)</sup>, welcher später das Verhalten des Aethylenchlorids gegen Ammoniak untersuchte, erhielt gleichfalls eine flüssige, von ihm Acetylamin genannte Base von der Zusammensetzung



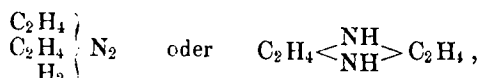
welche erst bei 218° siedete.

<sup>1)</sup> Beilstein [2] I, 919.

<sup>2)</sup> Cloëz, Instit. 1843, 213.

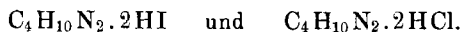
<sup>3)</sup> Natanson, Lieb. Ann. XCII, 48; XCVIII, 291.

Als ich später die Erforschung dieser Körper aufnahm, fand ich in den Reactionsproducten zwischen Ammoniak und Aethylenchlorid oder Aethylenbromid gleichfalls einen Körper von der oben gegebenen Zusammensetzung, allein ich konnte denselben im Hinblick auf die allgemeinen Ergebnisse der Untersuchung nicht mehr als Acetylamin gelten lassen, sondern musste ihn vielmehr als Diäthylendiamin,

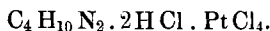


wie wir heute schreiben würden, betrachten<sup>1)</sup>.

Ich habe das Diäthylendiamin damals aus den Rohbasen in der Weise gewonnen, dass ich die bei etwa 170° siedende Fraction besonders aufsamelte und in das jodwasserstoffsaurer oder salzsaure Salz verwandelte. Die Salze wurden mehrfach aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und zeigten alsdann die Zusammensetzung beziehungsweise des jodwasserstoffsaurer und salzsauren Diäthylendiamins. Die erhaltenen Zahlen stimmten auf die Formeln



Letzteres lieferte ein schönes, schwerlösliches Platinsalz von der Zusammensetzung



Diese Ergebnisse hatten begreiflich keine Beweiskraft für die Diaminnatur der Base, da man durch Halbirung der Formel  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2$  einfach auf den von Cloëz und Natanson gegebenen Ausdruck gelangt.

Ein entscheidendes Ergebniss musste die Gasvolumgewichtsbestimmung liefern; zu dem Ende wurde die Base aus dem salzsauren Salze in Freiheit gesetzt und mehrfach über Baryt destillirt. Bei dieser Gelegenheit wurde das Diäthylendiamin zum ersten Male in starrem Zustande beobachtet. Die nach dem Verfahren von Gay-Lussac ausgeführte Bestimmung gab keine besonders scharfe Zahl, die aber gleichwohl hinreichte, die Frage zu entscheiden. Das Gasvolumgewicht wurde zu 39 gefunden<sup>2)</sup>, während die Diaminformel 43 verlangt. Ein nach der Ansicht von Cloëz und Natanson constituirter Körper würde das Gasvolumgewicht 21.5 geliefert haben.

Ganz unzweifelhaft für die Natur des Diäthylendiamins war indessen das Verhalten der Base gegen Aethyljodid<sup>3)</sup>. Durch geeignete

<sup>1)</sup> Hofmann, R. Soc. Proc. X, 224.

<sup>2)</sup> Derselbe, a. a. O. 231.

<sup>3)</sup> Derselbe, a. a. O. XI, 278.

Behandlung mit diesem Agens verwandelte sich die von mir als Diäthylendiamin angesprochene Base in folgende Jodverbindungen:

- a)  $(C_2H_4)_2(C_2H_5)_2N_2 \cdot 2HI$ .  
 b)  $(C_2H_4)_2(C_2H_5)_2N_2 \cdot \begin{cases} C_2H_5I. \\ HI. \end{cases}$   
 c)  $(C_2H_4)_2(C_2H_5)_2N_2 \cdot 2C_2H_5I$ .

Eine Verbindung b war nur denkbar, wenn die in Frage stehende Base Diäthylendiamin war.

Wenn man im Hinblick auf die vorstehend citirten Versuche die Natur des Diäthylendiamin mit Sicherheit festgestellt betrachten durfte, so waren die Eigenschaften der freien Base bisher so gut wie unbekannt geblieben. Ich hatte die Base, wie bereits bemerkt, einmal im starren Zustande beobachtet, allein die Substanz war nicht hinreichend rein, um eine Bestimmung des Schmelzpunkts oder des Siedepunkts auszuführen.

Ein glücklicher Zufall hat mich in den Stand gesetzt, die Geschichte des Diäthylendiamins in der angedeuteten Richtung zu vervollständigen.

Bei Darstellung einer grösseren Menge von Aethylenbasen durch Einwirkung von Ammoniak auf Aethylenchlorid sowohl als auf Aethylenbromid hatte sich aus dem Gemisch basischer Oele, welche aus dem Rohproduct durch Alkali in Freiheit gesetzt worden war, während der Ferien eine blätterige Krystallisation ausgeschieden, welche als Diäthylendiamin angesprochen werden konnte. Etwas mehr von diesen Krystallen wurde gewonnen, als das Rohproduct behufs Gewinnung des Aethylendiamins der Destillation unterworfen wurde. Aus dem nach Abscheidung des Aethylendiamins zwischen 130 und 180° siedenden Oele hatte sich eine etwas grössere Menge der Krystalle abgesondert. Die Quantität war aber im Verhältniss zu der Menge der übrigen basischen Oele stets eine minimale, so dass die Darstellung des Diäthylendiamins immer noch mit grossen Schwierigkeiten verbunden ist.

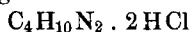
Die ausgeschiedenen Krystalle wurden durch Absaugen von der anhängenden Flüssigkeit getrennt, möglichst schnell zwischen Fließpapier gepresst und dann geschmolzen längere Zeit mit Kalihydrat digerirt. Es ergab sich, dass noch etwas Wasser entfernt wurde. Von dem Kalihydrat abgegossen, zeigte die Base nunmehr einen annähernd constanten Siedepunkt bei 137°. Allein metallisches Natrium mit der geschmolzenen Base in Berührung gebracht, entwickelte noch deutlich Wasserstoffgas. Der Körper wurde daher noch ein paar Stunden lang mit Natrium im Wasserbade digerirt, bis jede Gasentwicklung aufgehört hatte. Die so gereinigte Base siedete nunmehr von Platin aus constant bei 145—146°. Bei rascher Abkühlung zeigt der Dampf

der Base ein eigenthümliches Verhalten. Bringt man z. B. in eine mit dem Dampfe der Base erfüllte Retorte einen kalten Glasstab, so hüllt sich derselbe sofort in eine Wolke leicht beweglicher schillernder Blättchen. Der Schmelzpunkt des Diäthylendiamins liegt bei  $104^{\circ}$ . Bei Bestimmung desselben beobachtet man in der geschmolzenen Masse stets einige Filamente, welche erst bei etwas höherer Temperatur, etwa  $114^{\circ}$  verschwinden. Ich bin geneigt, diese Erscheinung der Gegenwart von Spuren des Carbonats, dessen Bildung sich schwer völlig vermeiden lässt, zuzuschreiben. Die geschmolzene Base erstarrt beim Erkalten zu einer schneeweissen harten Krystallmasse. Sie zerfliesst in feuchter Luft ziemlich schnell. Die Base ist, wie das Aethylendiamin, ausserordentlich löslich in Wasser; die Lösung ist stark alkalisch. Auch in absolutem Alkohol löst sie sich; beim Verdampfen desselben werden grosse durchsichtige Krystalle erhalten. In Aether ist sie unlöslich, die Lösung in absolutem Alkohol wird durch absoluten Aether nicht gefällt. Um zu entscheiden ob das wasserfreie Diäthylendiamin vorlag, wurde eine Stickstoffbestimmung ausgeführt. Die wasserfreie Base enthält 32.56 pCt.; gefunden wurden 32.75 pCt. Das Volumgewicht des wasserfreien Diäthylendiamins auf Wasserstoff bezogen beträgt 43. Bei der Dampfdichtebestimmung in der Barometerleere wurde 40.3 gefunden.

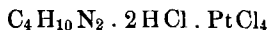
Während ich mit den beschriebenen Versuchen beschäftigt war, wurde meine Aufmerksamkeit auf eine Substanz gelenkt, welche seit einigen Wochen von der chemischen Fabrik auf Actien, vormals E. Schering, dargestellt wird und mir unter dem Namen Spermin zugegangen war. Mir fiel die ausserordentliche Aehnlichkeit dieser Materie mit dem Diäthylendiamin auf, und einige vergleichende Versuche mit beiden Substanzen liessen mich nicht zweifeln, dass beide Körper identisch sind. Hr. Dr. J. F. Holtz, der Director der genannten Fabrik, dem ich meine Beobachtung mittheilte, hatte die Güte, mir mit gewohnter Liebenswürdigkeit ein Paar Gramm der in den Werkstätten der Fabrik gewonnenen Substanz, die aber nicht mehr als Spermin, sondern als Piperazidin (wohl richtiger Piperazin?) bezeichnet war, zur Verfügung zu stellen, so dass ich eine genauere Vergleichung der in Frage stehenden Verbindungen vornehmen konnte. Das Ergebniss dieser Vergleichung ist die Erkenntniss, dass das mir von Hrn. Dr. Holtz übersendete Spermin oder Piperazidin mit dem Diäthylendiamin identisch ist. Die fabrikatorisch dargestellte, schön krystallisirte Base enthält noch etwas Wasser; sie bildet wahrscheinlich, wie das Aethylendiamin, ein Hydrat. Durch Kalihydrat und schliesslich durch metallisches Natrium entwässert, schmilzt die Substanz bei  $104^{\circ}$  und siedet (vom Platin) bei  $145-146^{\circ}$ . Bei der Schmelzpunktsbestimmung wurde dieselbe leichte Trübung der geschmolzenen Masse beobachtet, wie bei dem Diäthylendiamin; auch bei der Destillation trat die charakteris-

tische Erscheinung auf, welche das Diäthylendiamin gezeigt hatte; der plötzlich abgekühlte Dampf erfüllte sich mit irisirenden Blättchen. Bei der Dampfdichtebestimmung nach der Verdrängungsmethode ward 39.11 statt 43 gefunden.

Ebenso wie die Eigenschaften der mit einander verglichenen Basen stimmen auch diejenigen ihrer Salze überein. Ich habe die salzsauren Salze derselben dargestellt; die langen schräg zugespitzten Spiesse lassen sich nicht von einander unterscheiden. Sie sind ausserordentlich löslich in Wasser und werden aus der wässerigen Lösung durch Alkohol in Gestalt feiner verfilzter Nadeln gefällt. Bei der Analyse des aus der Holtz'schen Base dargestellten Chlorhydrats wurden 44.84 pCt. Chlor gefunden. Die Formel

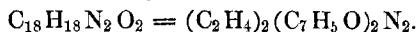


verlangt 44.65 pCt. Auch die aus den beiden Basen gewonnenen Platinsalze zeigen genau denselben Habitus. Es sind charakteristische vierseitige Blättchen, dem entsprechenden Salze des Aethylendiamins sehr ähnlich, aber löslicher und daher aus verdünnter Lösung auch leichter in grösseren Krystallen zu erhalten. Bei der Analyse desselben wurde 39.33 pCt. Platin erhalten. Der Formel



entsprechen 39.27 pCt. Auch die scharlachrothen, nach einiger Zeit ins Gelbliche spielenden krystallinischen Niederschläge, welche Jodwismuthkalium in den Lösungen beider Basen hervorbringt, haben genau dasselbe Aussehen.

Es schien von Interesse, zur Identificirung noch einen weiteren Versuch auszuführen. Zu dem Ende wurde die Benzoylverbindung des Diäthylendiamins nach dem bekannten eleganten Verfahren von Baumann<sup>1)</sup> dargestellt. Beim Schütteln einer verdünnten Natronlösung mit Diäthylendiamin und Benzoylchlorid schwimmt die neue Verbindung nach kurzer Frist als krystallinische Masse auf der Flüssigkeit. Mit kaltem Wasser gewaschen und aus heissem Alkohol umkrystallisirt, liefert sie schön ausgebildete, durchsichtige, in Rhomben anschliessende Krystalle von dem bei nochmaligem Umkrystallisiren constant bleibenden Schmelzpunkt 191° von der Zusammensetzung:



	Theorie	Versuch
C	73.47	73.29
H	6.12	6.37

Als man den Versuch mit der fabrikatorisch gewonnenen Base anstellte, wurden genau dieselben Erscheinungen beobachtet. Die Benzoylverbindung liess sich von der aus dem Diäthylendiamin dargestellten nicht unterscheiden. Sie schmilzt ebenfalls bei 191°.

<sup>1)</sup> Baumann, diese Berichte XIX, 3218.

Der Name Spermin, welcher der fabrikatorisch dargestellten Base ursprünglich gegeben worden ist, deutet darauf hin, dass man sie für identisch mit einem Körper gehalten hat, welcher von verschiedenen Forschern in thierischen Secreten, zumal im leukämischen Blute, dann aber auch von Leyden<sup>1)</sup> in dem Auswurfe bei Asthma bronchiale, endlich von Ph. Schreiner<sup>2)</sup> in der Samenflüssigkeit beobachtet worden ist. Letzterer hat auch eine sehr sorgfältige und im Hinblick auf die Schwierigkeiten, welche solche Arbeiten bieten, höchst bemerkenswerthe Untersuchung des Körpers ausgeführt. Seine Analysen des salzsauren und des Goldsalzes stimmen genau auf die Formeln  $C_2H_5N \cdot HCl$  und  $C_2H_5N \cdot HCl \cdot AuCl_3$ .

Später haben Ladenburg und Abel<sup>3)</sup> bei der Destillation des salzsauren Aethylendiamins in kleiner Menge einen Körper erhalten, welchen sie Aethylenimin nannten, dessen Untersuchung zu denselben Resultaten führte, welche der Schreiner'sche Körper geliefert hatte. Die Dampfdichte zeigte aber unzweifelhaft, dass das Aethylenimin eine doppelt so grosse Moleculargrösse besitzt, wie die von Schreiner angenommene. Eine sorgfältige Vergleichung der Eigenschaften des Aethylenimins mit denen des Spermins führte die genannten Chemiker zu dem Schlusse, dass die ausserordentliche Aehnlichkeit beider Körper ihre Identität in hohem Grade wahrscheinlich mache, sie glauben dieselbe aber noch nicht mit Sicherheit behaupten zu können. In einer späteren kurzen Notiz<sup>4)</sup> kommen sie noch einmal auf das Aethylenimin zurück und werfen im Hinblick auf die Dampfdichtebestimmung des letztgenannten Körpers die Frage auf, ob das Aethylenimin mit dem Diäthylendiamin identisch sei. Sie haben zur Entscheidung dieser Frage das Diäthylendiamin durch Einwirkung von Aethylchlorid auf Aethylendiamin dargestellt, sprechen aber nach vorläufigen Versuchen schliesslich die Ansicht aus, dass beide Verbindungen nicht identisch sind, obwohl sie noch keine bestimmte Erklärung darüber abgeben, sondern weitere Versuche anstellen wollen.

Noch später ist eine Angabe über denselben Gegenstand von Sieber<sup>5)</sup> erschienen, welcher das Spermin und Aethylenimin als von dem Diäthylendiamin bestimmt verschieden erklärt. Da aber der Genannte das Diäthylendiamin selbst nicht im krystallinischen Zustande in Händen gehabt hat, so könnten doch noch einige Zweifel bleiben.

---

1) Leyden, Arch. für path. Anat. LIV., 324.

2) Ph. Schreiner, Lieb. Ann. CXCIV, 68.

3) Ladenburg und Abel, diese Berichte XXI, 748.

4) Dieselben, a. a. O. 2706.

5) Sieber, diese Berichte XXIII, 326.

Indessen weichen die Eigenschaften des Aethylenimins von denen des reinen Diäthylendiamins doch auch in so hohem Grade ab, dass an eine Identität beider Körper wohl kaum gedacht werden kann.

Der Schmelzpunkt des Diäthylendiamins sowie auch der mir von Hrn. Dr. Holtz übersendeten Base liegt bei  $104^{\circ}$ , während Ladenburg und Abel den Schmelzpunkt des Aethylenimins zu  $159-163^{\circ}$  angeben. Auffallend ist es auch, dass die Genannten bei den Angaben über das Aethylenimin einer Eigenschaft nicht gedenken, welche ich für das Diäthylendiamin als die am charakteristischsten hervortretende bezeichnen möchte. Es ist dies die ungewöhnliche Krystallisationsfähigkeit des letzteren. Bei der Destillation selbst ganz minimaler Mengen überzieht sich die Wand des Siedekolbens mit einem Krystallnetz von oft zolllangen Nadeln. Das Aethylenimin wird als eine porcellanartige Masse beschrieben.

Ich habe weder die Schreiner'sche Base noch das Aethylenimin in Händen gehabt, sondern nur die nach einem noch unbekanntem Verfahren fabrikatorisch dargestellte Base mit dem Diäthylendiamin vergleichen können, deren Identität nach den oben beschriebenen Versuchen nicht zu bezweifeln ist.

#### 550. A. W. v. Hofmann: Ueber Dissociationserscheinungen.

[Aus dem I. Berliner Univ.-Laboratorium No. DCCCII.]

##### Dissociation der Kohlensäure.

Ausgangspunkt der im Folgenden beschriebenen Versuche ist eine Beobachtung gewesen, welche der Verfasser in Gemeinschaft mit seinem verstorbenen Freunde Heinrich Buff vor vielen Jahren gemacht hat. In einer Abhandlung<sup>1)</sup>: »Zerlegung gasförmiger Verbindungen durch elektrisches Glühen« bemerken wir über die Kohlensäure folgendes:

»Die unvollkommene Spaltung der Kohlensäure in Kohlenoxyd und Sauerstoff unter dem Einflusse der Elektrizität ist von W. Henry

<sup>1)</sup> Buff und Hofmann, Ann. Chem. Pharm. CXIII, 129. (1860.)