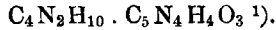


Piperazin bildet selbst bei grossem Ueberschuss an Harnsäure merkwürdigerweise immer nur das neutrale, leicht lösliche harnsaure Salz von der Zusammensetzung:



Auf 2.2 g Harnsäure, die als harnsaurer Piperazin in's Filtrat von der in bedeutendem Ueberschuss angewendeten Harnsäure gegangen waren, wurden 2.1 g trocknes salzsaures Piperazin erhalten; 168 g (1 Molekül) Harnsäure waren also an 86.7 g Piperazin (theoretisch für 1 Molekül 86) gebunden (Schmidt).

1 Theil harnsaurer Piperazin löst sich in circa 50 Theilen Wasser von 17° (Schmidt). (Die Löslichkeit des harnsaurer Lithions bei 19° wird 1:368 angegeben; Schilling, Ann. Chem. Pharm. 121, 244.)

Piperazin löst Harnsäure bereits in der Kälte.

Die Base wirkt weder ätzend noch toxisch; dagegen bringt sie nach den, allerdings noch nicht abgeschlossenen, physiologischen Untersuchungen beim Menschen eine belebende Wirkung auf das Nervensystem hervor.

Es wäre eine lohnende Aufgabe das Schreiner'sche Spermin aus dem Blute Leukämischer in grösserer Menge herzustellen, und mit dem nun allseitig in seinen Eigenschaften beleuchteten Piperazin zu vergleichen.

Berlin, den 4. December 1890.

### 611. A. W. von Hofmann: Ueber die Einwirkung der Wärme auf die Chlorhydrate der Aethylenbasen.

[Aus dem I. Chem. Laboratorium der Universität Berlin No. DCCCVI.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Ich kann die Angaben, welche der Hr. Vorredner gemacht hat, in jeder Beziehung bestätigen. Das Aethylenimin ist in der That ebenfalls nichts anderes als Diäthylendiamin. Ich bin zu dieser Erkenntniss allerdings auf einem Umwege gelangt.

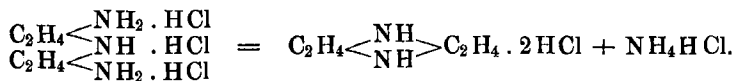
Gelegentlich der Versuche über höher gegliederte Aethylenbasen, welche ich der Gesellschaft bereits am heutigen Abend mitgetheilt

<sup>1)</sup> Lithioncarbonat bildet nach Schilling, Ann. Chem. Pharm. 121, 244 selbst bei überschüssigem Lithioncarbonat stets nur das saure, relativ schwer lösliche Salz.

habe <sup>1)</sup>, ist auch, gerade im Hinblick auf das eigenthümliche Verhalten des salzsauren Aethylendiamins beim Erhitzen, die Einwirkung der Wärme auf das Chlorhydrat des Diäthylentriamins und des Triäthylentetramins geprüft worden.

Das salzsaure Diäthylentriamin schmilzt beim mässigen Erhitzen; verstärkt man die Wärme, so tritt langsam Verkohlung ein, bis unter Entwicklung empyreumatischer Dämpfe sich ein krystallinisches Sublimat bildet. Wird die verkohlte Masse mit Wasser ausgezogen, so scheiden sich beim Eindampfen der Lösung, neben sofort erkennbaren Salmiakkrystallen, ziemlich grosse, wohlausgebildete Prismen aus, welche etwas weniger löslich in Wasser sind, als diefeinen Salmiakkrystalle. Durch Waschen mit kaltem Wasser liess sich ein grosser Theil der letzteren entfernen. In der ziemlich concentrirten Lösung der noch immer Salmiak enthaltenden Krystalle entstand auf Zusatz von Goldchlorid ein gelber Niederschlag, welcher sich aus salzsäurehaltigem Wasser ohne Schwierigkeit umkrystallisiren liess. So wurden schöne Nadeln erhalten, welche bei 100° getrocknet werden konnten. Dieses Goldsalz gab bei der Analyse 51.23 pCt. Gold, eine Zahl, sowohl dem Goldgehalte des Aethylenimin- als auch des Diäthylendiaminsalzes entsprechend, welche beide 51.35 pCt. Gold erheischen. Um zwischen beiden zu unterscheiden, wurde das Goldsalz mit Schwefelwasserstoff zersetzt, und die erhaltene Lösung sofort mit Alkali und Benzoylchlorid behandelt. Beim Umkrystallisiren des Rohproductes aus Alkohol wurden die charakteristischen wohlausgebildeten rhombischen Krystalle vom Schmelzpunkt 191° erhalten, welche ich vor einigen Wochen aus dem Diäthylendiamin dargestellt hatte <sup>2)</sup>.

Es war also Diäthylendiamin, welches vorlag, dessen Entstehung aus dem Triamin ohne Weiteres verständlich ist:



Es verdient bemerkt zu werden, dass der Habitus der Krystalle des salzsauren Salzes, welche ursprünglich neben Salmiak erhalten wurden, keineswegs auf Diäthylendiamin hindeutete, dessen Chlorhydrat in langen, oben schräg zugeschärften Spiessen krystallisirt, während in der salmiakhaltigen Flüssigkeit allseitig wohlausgebildete Prismen mit mannichfachen Abstumpfungen der Ecken anschossen. Diese abweichende Gestaltung der Krystalle liess sich nur auf den Einfluss des in der Lösung vorhandenen Salmiaks zurückführen. In der That genügt es, einer Lösung des reinen Diäthylenchlorhydrats

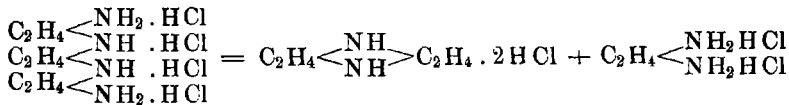
<sup>1)</sup> Hofmann, diese Berichte XXIII, 3301 ff.

<sup>2)</sup> Derselbe, diese Berichte XXIII, 3301.

einige Tropfen von Salmiaklösung zuzusetzen, um sofort die wohl-  
ausgebildeten Prismen zu erzielen.

Die leichte Umwandlung des salzsauren Diäthylentriamins in  
Salmiak und Diäthylendiaminsalz gab Veranlassung, auch das Chlor-  
hydrat des Triäthylentetramins in der angedeuteten Richtung zu unter-  
suchen. Der Versuch wurde genau so angestellt wie mit dem Triamin-  
salz und lieferte genau dasselbe Ergebniss. Das gewonnene Diäthylen-  
diamin wurde auch diesmal in Form der bei 191° schmelzenden Benzoyl-  
verbindung identificirt, und ich hatte hierbei wiederholt Gelegenheit,  
mich zu überzeugen, wie werthvoll die zuerst von C. Schotten<sup>1)</sup>  
angewendete und später von Baumann<sup>2)</sup> systematisch ausgebildete  
Methode der Benzoylirung in alkalischer Lösung für die Forschung  
geworden ist. Auch das Bromhydrat des Triamins liefert Diäthylen-  
diamin.

Fragt man sich, wie das Diäthylendiamin aus dem Tetramin ent-  
steht, so hätte man nach der Gleichung:



die Bildung einer Mischung von Diäthylendiamin und Aethylendiamin  
erwarten können. Da aber neben Ammoniak und Diäthylendiamin  
keine andere Base, zumal kein Aethylendiamin, beobachtet wurde —  
die Benzoylverbindung der letzteren schmilzt bei 240° —, so lag in  
diesem Ergebniss bereits ein Hinweis, dass das in erster Linie ge-  
bildete Aethylendiaminsalz sich ebenfalls in Diäthylendiamin umgewan-  
delt haben müsse, dass mithin das vermeintliche Aethylenimin eben-  
falls nichts anderes als Diäthylendiamin sei. Der Versuch hat dies  
denn auch in ganz unzweifelhafter Weise bestätigt. Aus einem Paar  
Gramm salzsauren Aethylendiamin gelang es, hinreichend Material zu  
gewinnen, um die mehrfach erwähnte Benzoylverbindung vom Schmelz-  
punkt 191° im Zustande vollendeter Reinheit darzustellen. Es ver-  
dient aber doch bemerkt zu werden, dass diese Umwandlung des  
Aethylendiamins in Diäthylendiamin schwieriger erfolgt als diejenige  
der höher gegliederten Basen, was nicht auffallen kann, da zum  
Aufbau von 1 Mol. Diäthylendiamin 2 Mol. Aethylendiamin erforder-  
lich sind, während in dem Molecul des Tri- und Tetramins das Material  
für die Bildung von 1 Mol. Diäthylendiamin bereits enthalten ist.

Dass sich auch unter den Destillationsproducten des Chlorhydrats  
des Diäthylendiamins die unveränderte Base werde auffinden lassen,  
konnte wohl mit Sicherheit erwartet werden. Diese Erwartung ist

<sup>1)</sup> Schotten, diese Berichte XVII, 2545.

<sup>2)</sup> Baumann, diese Berichte XIX, 3218.

auch durch den Versuch bestätigt worden. Die grössere Menge des Diäthylendiamins wird aber bei der Destillation zerstört.

Unter den Producten, welche in der Wechselwirkung zwischen Ammoniak und Aethylenchlorid entstehen, treten neben Diaminen, Triaminen und Tetraminen auch complicirtere, noch nicht genauer untersuchte Basen auf, welche weit über 300° sieden. Es erschien von Interesse, zu ermitteln, ob sich beim Erwärmen der salzsauren Salze auch dieser Körper noch Diäthylendiamin erzeugen werde. Der Versuch wurde mit einer Base gemacht, welche bei 350° siedete. Auch aus dieser Verbindung wurde ohne Schwierigkeit Diäthylendiamin gewonnen. Wenn über die Natur dieser hoch siedenden Basen noch ein Zweifel obwalten konnte, so dürfte derselbe durch ihre Umwandlung in Diäthylendiamin beseitigt erscheinen.

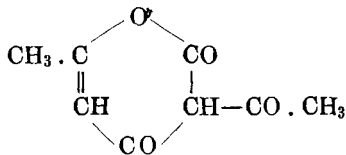
Schliesslich noch eine Bemerkung über den Namen des allgemeinen Zersetzungsproductes der Aethylenbasen durch die Wärme. Das Diäthylendiamin hat das Schicksal gehabt, wiederholt umgetauft zu werden; die neuen Namen wollen mir nur wenig gefallen. Ich möchte glauben, dass es sich empfiehlt, demselben seinen alten ehrlichen Namen zurückzugeben. Durch eine solche Zurückerstattung wird die Stellung der Base im System unzweifelhaft gekennzeichnet und seine Lösekraft für Harnsäure nicht vermindert.

Bei der Ausführung der vorstehend beschriebenen Versuche hat mich Hr. Dr. C. Harries mit ebenso grossem Geschick als Eifer unterstützt, wofür ich ihm zu bestem Danke verpflichtet bin.

## 612. Franz Feist: Ueber Dehydrobenzoylessigsäure.

(Eingegangen am 24. December.)

Vor einiger Zeit wurde in einer ersten Mittheilung<sup>1)</sup> »Ueber Dehydracetsäure« durch eine Reihe von Versuchen der Beweis erbracht, dass die Dehydracetsäure als 6-Methyl-3-acetopyronon anzusehen ist



<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 257, 253.