

Das Jodcadmiumsalz, $(C_4H_9N.HJ)_2CdJ_2$ krystallisirt aus wenig warmem Wasser in langen, seideglänzenden Nadeln, welche oberhalb 210° erweichen und bei $217-219^\circ$ zu einer klaren Flüssigkeit geschmolzen sind:

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{20}N_2CdJ_4$
J	66.46	66.49 pCt.

Nach den Beschreibungen von Ladenburg ¹⁾ und Petersen ²⁾ hat Pyrrolidin den Siedepunkt $86.05-88^\circ$, die Dichte 0.879 bezw. 0.871 bei 0° bezw. 10° und auch im Uebrigen die Eigenschaften, welche die aus δ -Chlorbutylamin gewonnene Base zeigt; die Zusammensetzung des Gold-, Platin- und Jodcadmiumsalzes entspricht ebenfalls den älteren Angaben, ebenso der Schmelzpunkt des Goldsalzes (206°) und des Platinsalzes. Der einzige Unterschied liegt in der Form und im Schmelzpunkte des Jodcadmiumsalzes, welches nach Petersen tafelförmige Blättchen vom Schmelzpunkt $200-202^\circ$ darstellt.

An der Identität der vorliegenden Base mit dem Pyrrolidin ist aber trotzdem nicht zu zweifeln: denn die Annahme, die aus dem γ -Chlorbutylamin $ClCH_2CH_2CH_2CH_2NH_2$ durch Austritt von Salzsäure hervorgegangene Substanz sei Amidobutylen $CH_2:CH.CH_2.CH_2.NH_2$, erscheint ausgeschlossen, da sie (in saurer Lösung) nicht die Fähigkeit besitzt, Bromwasser zu entfärben.

526. O. Hinsberg: Ueber das Verhalten einiger Ketonsäuren gegen Natriumbisulfit.

(Eingegangen am 22. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Dioxyweinsaures Natron geht bekanntlich beim Erhitzen in wässriger Lösung in tartronsaures Natron über, indem das glyoxalcarbon-saure Natron, welches sich wahrscheinlich zunächst durch Kohlen-säureabspaltung bildet, im Momente des Entstehens unter Wasseraufnahme umgelagert wird ³⁾.

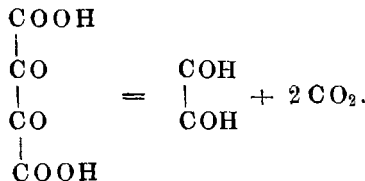
¹⁾ Diese Berichte XXIX, 782; XX, 442, 2215.

²⁾ Diese Berichte XXI, 291.

³⁾ Nach dem Erwärmen mit verdünnter Salzsäure giebt das dioxyweinsäure Natron ebenfalls eine klare Lösung aus der durch Natriumacetat und Phenylhydrazin kleine Mengen eines Osazons ausgefällt werden, welches in Sodalösung leicht löslich ist. Die Hauptmenge der Dioxyweinsäure scheint in Tartronsäure überzugehen.

Es gelingt nun leicht mit Sicherheit zu zeigen, dass bei der Kohlensäureabspaltung aus der Dioxyweinsäure zuerst Aldehydgruppen entstehen, wenn man die Spaltung bei Gegenwart eines Mittels vornimmt, welches sich sofort mit der Aldehydgruppe verbindet. Dieses Mittel ist das Natriumbisulfit.

Trägt man dioxyweinsaures Natron in eine auf 80—100° erwärmte concentrirte Lösung von Natriumbisulfit ein, so findet eine heftige Kohlensäureentwicklung statt, im Verlauf welcher alles dioxyweinsaure Natron in Lösung geht. Nach Beendigung der Reaction krystallisirt aus der erkalteten Flüssigkeit Glyoxalnatriumbisulfit aus, welches sich durch seine Reactionen mit Phenylhydrazin und *o*-Toluyldiamin leicht identificiren lässt. Der Reactionsverlauf ist daher folgender:



Es ist bisher nicht gelungen, das erste Product der Kohlensäureabspaltung, nämlich die Glyoxalcarbonsäure zu fassen; auch wenn man die Temperatur der Bisulfitlösung so niedrig hält, dass die Entwicklung von Kohlendioxyd nur langsam von statten geht (d. h. bei 60—70°) ist nach Beendigung der Entwicklung nur Glyoxal vorhanden.

Jedenfalls wird es jedoch unter anderen Versuchsbedingungen gelingen, auch die Glyoxalcarbonsäure darzustellen.

Da die Dioxyweinsäure leicht aus Nitroweinsäure entsteht, schien es möglich, dass diese beim Erwärmen mit sauren schwefligsauren Salzen ebenfalls in Glyoxal übergehe. Der Versuch hat ergeben, dass in der That eine Reaction in der angegebenen Richtung eintritt, jedoch sind die Ausbeuten an Glyoxal stets gering; es wurden im günstigsten Falle ca. 20 pCt. der theoretischen Menge erhalten. Die Methode eignet sich also anscheinend nicht zur Herstellung des Glyoxalbisulfits.

Der günstige Verlauf der eben beschriebenen Versuche gab Veranlassung, noch einige andere Ketonsäuren, resp. deren Ester, auf ihr Verhalten gegen Natriumbisulfit zu prüfen.

Die Brenztraubensäure, welche zu diesem Zwecke untersucht wurde, zeigte gegen das Reagens eine Beständigkeit, welche mindestens derjenigen gegen verdünnte Mineralsäuren gleichkommt, denn selbst als man Benztraubensäure mit Natriumbisulfitlösung im Rohr auf 170° erhitzte, war der weitaus grösste Theil der organischen Säure unverändert geblieben. Zersetzungsproducte der Benztraubensäure konnten nicht nachgewiesen werden.

Chloracetessigester verschwindet beim längeren Erwärmen mit einer concentrirten Lösung von Natriumbisulfit auf dem Wasserbade. Die Zersetzung des Esters verläuft offenbar in der gewöhnlichen Weise, d. h. nach dem Schema der Säurespaltung, denn man erhält keine Spur von Chloraceton, das ja durch seinen furchtbaren Geruch so leicht erkennbar ist, wenn man die Natriumbisulfitlösung mit verdünnter Salzsäure übersättigt und nun im Dampfstrom destillirt.

Acetessigester selbst wird durch längeres Erwärmen mit Natriumbisulfitlösung bei 100° nicht zersetzt.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass bei Gegenwart von Natriumbisulfit die Tendenz zur Abspaltung von Kohlendioxyd aus Ketonsäuren, resp. deren Estern, nicht wesentlich vermehrt wird. Dagegen übt das Bisulfit da, wo die Abspaltung ohnedies schon bei niedrigerer Temperatur (100° und darunter) vor sich geht, einen schützenden Einfluss auf entstehende Aldehydgruppen aus.

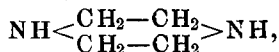
Freiburg i. B. Universitätslaboratorium des Prof. Baumann.

527. Albr. Schmidt und G. Wichmann: Einiges über Piperazin.

[Mittheilung aus dem wissenschaftlichen Laboratorium der chemischen Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering)].

(Eingegangen am 24. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Derivate des Piperazins,



welches seiner Harnsäure lösenden Wirkung wegen seit einiger Zeit ausgedehntere therapeutische Verwendung bei Gicht- und Steinleidenden findet, sind bisher nur wenige bekannt, die aromatischen Piperazine ausgenommen. Ehe wir auf die Beschreibung einiger Piperazin-abkömmlinge eingehen, sei noch kurz das Verhalten des Piperazins im Organismus erwähnt.

Die Base zeigt im menschlichen Körper eine bemerkenswerthe Beständigkeit. Es geht dies daraus hervor, dass sich nach einmaliger Eingabe von 3 g noch nach 6 Tagen mit Sicherheit Piperazin im Harn nachweisen liess. Der Hauptantheil der Base wird bereits nach wenigen Stunden ausgeschieden, ein gewisser Theil scheint aber längere Zeit im Blute festgehalten und geduldet zu werden. Zum Nachweis der Base eignet sich am besten die Jodkaliumjodwismuthlösung. Der Harn wird durch einige Tropfen Natronlauge von Erdalkaliphosphaten befreit, mit Salzsäure schwach angesäuert, auf ca. 40° erwärmt und