609. A. W. von Hofmann: Zur Geschichte der Aethylenbasen.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DCCCV.]

Triäthylentetramin.

Vor einigen Wochen hab' ¹⁾ ich der Gesellschaft einige Versuche mitgetheilt, welche das bei einer Darstellung der Aethylenbasen in etwas grösserem Maasstabe in reinem Zustande erhaltene Diäthylendiamin genauer kennen gelehrt haben. Bei dieser Gelegenheit war auch eine erhebliche Menge der höher gegliederten Aethylenbasen gewonnen worden, und da diese Körper, wie sich bei der Durchsicht der Literatur ergab, in der langen Periode, welche seit meiner Beschäftigung mit dieser Gruppe von Basen verflossen ist, kaum mehr Gegenstand der Forschung gewesen sind, so schien es angezeigt, mit dem reichlich gebotenen Materiale einige neue Versuche über die Polyäthylenamine anzustellen. Bekanntlich zeigen die basischen Oele, welche aus dem bei der Einwirkung von Ammoniak auf Bromäthylen entstehenden Reactionsproduct durch Alkali in Freiheit gesetzt werden, einen continuirlich steigenden Siedepunkt, der sich bis über die Grenze des Quecksilberthermometers erhebt. Die Reindarstellung des bei 117—121° siedenden Aethylendiamins bietet keine besondere Schwierigkeit; es bedarf schon einer mehrfach wiederholten fractionirten Destillation, um das, wie man jetzt weiss, bei 146° siedende Diäthylendiamin im krystallisirten Zustande zu erhalten. Bei dieser Fractionirung erkennt man unschwer, dass jenseits 200° wieder ein constanter Siedepunkt liegt. Aus der zwischen 200° und 225° siedenden Fraction entsteht nach Zusatz von Chlorwasserstoffsäure ein gut krystallisirtes Salz, welches zum grossen Theile aus dem von mir schon früher beschriebenen ²⁾ Chlorhydrat des Diäthylentriamins

besteht. Im Laufe der heute mitzutheilenden Versuche habe ich diesen Körper in grösserer Menge gewonnen und Gelegenheit gehabt, die früher mit kleineren Quantitäten angestellten Beobachtungen allseitig zu bestätigen. Es sind aber auch, wie dies bei Wiederholung von vor langer Zeit gemachten Versuchen nicht wohl anders erwartet werden konnte, einige neue Erscheinungen wahrgenommen worden, so dass ich demnächst wohl auch noch einmal auf das Triamin zurückzukommen haben werde.

¹⁾ Hofmann, Diese Berichte XXIII, 3297.

²⁾ Derselbe, R. Soc. Proc. XI, 420.

Lässt man auf die jenseits 225° siedende Fraction der Basen Salzsäure einwirken, so zeigt das Auftreten von Krystallen, dass auch die nunmehr übergehenden Basen noch erhebliche Mengen von Diäthylentriamin enthalten, der Gehalt nimmt aber mit dem steigenden Siedepunkte ab, und die zwischen 250 und 300° siedenden Oele liefern bei der Behandlung mit Salzsäure nur noch auf Zusatz von Weingeist ein öliges, allmählich krystallinisch erstarrendes Chlorhydrat. Dagegen verdickt sich die genannte Fraction beim Abdampfen mit einem Ueberschusse concentrirter Bromwasserstoffsäure zu einem Syrup, welcher bald undurchsichtig wird und nach kurzer Frist krystallinisch erstarrt. Das so erhaltene Bromhydrat ist ausserordentlich löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Um die Krystalle rein zu erhalten, werden sie mit einer kleinen Menge von Weingeist angerührt und durch Absaugen von einer braungefärbten Mutterlauge getrennt. Durch Waschen mit Weingeist wird ein vollkommen farbloses, aus kleinen Krystallen bestehendes Bromhydrat gewonnen, welches durch nochmaliges Auflösen in wenig Wasser und Zusatz von Alkohol in guten Krystallen von vollkommener Reinheit erhalten wird.

Die weiter unten anzuführende Analyse lässt in den Krystallen das Tetrabromhydrat einer triäthylenirtem Tetraminbase¹⁾ von der Formel

erkennen, welche offenbar auf die Art zu Stande gekommen ist, dass eine Aethylengruppe 2 Mol. Aethylendiamin mit einander verankert hat, der Bildung des obengenannten Diäthylentriamins ähnlich, welches seine Entstehung der Verschmelzung von 1 Mol. Aethylendiamin und 1 Mol. Ammoniak durch die Aethylengruppe verdankt.

War diese Auffassung die richtige, so musste das Tetramin sofort und in reichlicher Menge bei der Einwirkung von Aethylenchlorid oder -bromid auf Aethylendiamin gebildet werden. Diese Erwartung ist denn auch durch den Versuch in erwünschter Weise bestätigt worden. Allerdings entsteht das Tetramin nicht ausschliesslich, sondern es kommen gleichzeitig verschiedene andere Basen, insbesondere Diäthylendiamin zu Stande, auch ist das Verhältniss, in dem man die beiden Substanzen auf einander einwirken lässt, nicht ohne Einfluss auf die Ausbeute.

Befriedigende Ergebnisse wurden erhalten, als man 2 Gew.-Th. Aethylenchlorid auf 5 Gew.-Th. Aethylendiaminhydrat einwirken liess.

¹⁾ Die Existenz eines solchen Tetramins hab' ich schon früher flüchtig angedeutet. Vgl. R. Soc. Proc. XI. 424.

Dies Verhältniss entspricht annähernd 1 Mol. Aethylenchlorid auf 3 Mol. Aethylendiamin, und man könnte daher die Phase der Reaction, welche die Bildung der Tetraminbase veranlasst, durch die Gleichung

ausdrücken; allein aus dem Umstand, dass die Flüssigkeit am Schlusse der Reaction neutral ist, erhellt schon, dass eine erhebliche Quantität des Chloräthylens zur Bildung hochgegliederter Basen verwendet werden muss, wodurch die zur Sättigung des Tetramins erforderliche Säure geliefert wird. Bei der Digestion beider Substanzen im Wasserbade am Rückflusskühler wurde noch etwas Wasser zugesetzt. Nach zwölf Stunden war das Chloräthylen verschwunden und die Flüssigkeit neutral geworden.

Das Reactionsproduct wurde nunmehr mit Kalihydrat behandelt, wodurch eine erhebliche basische Oelschicht in Freiheit gesetzt ward, welche man durch festes Kalihydrat in der Wärme entwässerte und der Destillation unterwarf. Das Oel siedete von 120° bis etwa 300° , erwies sich also als ein complexes Gemenge. Bei einer zweiten Destillation wurde die Flüssigkeit, welche zwischen 120° und 200° siedete, besonders aufgesammelt. Sie enthielt Aethylendiamin, Diäthylendiamin, welches bei der fractionirten Destillation auskrystallisirte, und andere Producte. Da in dem hier vorliegenden Gemenge von Basen das bei der Einwirkung von Chloräthylen auf Ammoniak entstehende Triamin nicht enthalten sein konnte, so wurde die zwischen 200° und 300° siedende Fraction sofort mit etwas Wasser gemischt, wobei starke Erwärmung eintrat, und mit Salzsäure gesättigt.

Auf Zusatz von Weingeist zu dieser Lösung fiel ein weisses krystallinisches Salz. Bisweilen schied sich dieses Salz zunächst als Oel aus, welches aber allmählich erstarrte. Indem man das Salz wiederholt in Wasser löste und mit Alkohol fällte, wurde eine Reinigung desselben bewerkstelligt. Als die Base aus diesem Salze mit Silberoxyd in Freiheit gesetzt, und die alkalische Flüssigkeit mit Bromwasserstoffsäure gesättigt ward, entstand, wie die Analyse zeigte, dasselbe Bromhydrat, welches bei der directen Behandlung der zwischen 250° und 300° siedenden Fraction der durch Einwirkung von Aethylenchlorid auf Ammoniak entstehenden Basen mit Bromwasserstoffsäure erhalten worden war.

Triäthylentetramin. Aus dem Bromhydrat, dessen Reinheit durch die weiter unten angeführte Analyse festgestellt worden war, wurde die Base durch concentrirte Natronlauge in Freiheit gesetzt. Sie stieg als schwach gefärbte Flüssigkeit in die Höhe und wurde durch Kalihydrat in der Wärme zu entwässern versucht. Die Flüssigkeit, welche auf diese Weise gewonnen wurde, war aber noch ein Hydrat, welches sich indessen sofort bei der Destillation spaltete. Die Base siedete zunächst bei 100° , indem Wasser mit sehr wenig Base überging, dann

stieg der Siedepunkt plötzlich auf 266—267°; die nunmehr destillierende Base war das wasserfreie Tetramin; mit Natrium in Berührung entwickelte es nur noch Spuren von Wasserstoff. Die freie Base ist ein farbloser, zäh-flüssiger, aber schon bei gelindem Erwärmen leicht-flüssig werdender Körper, welcher sich unter starker Wärmeentwicklung im Wasser löst; die Lösung hat eine stark alkalische Reaction und zieht mit Begierde Kohlensäure an. Auch in Alkohol ist er löslich. Bei 15° besitzt die Base das Vol. Gew. 0.9817; in einer Kältemischung von beiläufig — 18° erstarrt sie zu einer strahlig-krystallinischen Masse, welche bei + 12° wieder völlig geschmolzen ist. Ihre Zusammensetzung wurde durch die Analyse des Bromhydrats, Chlorhydrats, des Platin- und des Goldsalzes und der Benzoylverbindung festgestellt.

Bromwasserstoffsäures Triäthylentetramin. Es ist von allen Salzen, die ich studirt habe, das schönste. Seine Darstellung ist bereits oben beschrieben worden. Zu bemerken ist, dass die Lösung, aus der man es gewinnen will, freie Bromwasserstoffsäure enthalten muss. Fast unbegrenzt löslich in Wasser, wird es von absolutem Alkohol kaum gelöst. Am schönsten krystallisirt es aus heissem verdünnten Weingeist. Bei den folgenden Analysen wurde für I und II Salz aus Aethylendiamin, für III Salz aus Ammoniak verwendet. Die erhaltenen Zahlen führen unzweideutig zu der Formel:

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III.
C ₆	72	15.32	15.42	—	—
H ₂₂	22	4.68	4.73	—	—
N ₄	56	11.92	—	—	—
Br ₄	320	68.08	—	68.14	68.20
	470	100.00.			

Diese Zahlen beziehen sich auf das bei 100° getrocknete Salz. Das aus verdünntem Alkohol krystallisirte Salz enthält 1 Mol. Wasser. Gefunden wurde 3.62 und 3.94 pCt. Die Theorie verlangt 3.67 pCt. Wasser. Die Lösung des Salzes reagirt stark sauer.

Bei einer Darstellung der Salze in etwas grösserem Maassstabe wurden wohlausgebildete Krystalle erhalten, welche Herr Dr. A. Fock die Güte gehabt hat zu messen. Er theilt mir darüber Folgendes mit:

»Krystallsystem: rhombisch; hemimorph.

$$a : b : c = 0.5654 : 1 : 0.5014.$$

Beobachtete Formen:

$$m = \{ 110 \} \infty P, \quad c = \{ 001 \} 0 P, \quad r = \{ 101 \} \bar{P} \infty$$

$$\text{und } p = \{ 121 \} 2 \bar{P} 2.$$

Kleine farblose Krystalle von prismatischem Habitus, an deren einem Ende die Pyramide p , und an deren anderem Ende die Basis c und das Makrodoma r beobachtet wurden.

	Beobachtet	Berechnet
$m : m = (110) : (\bar{1}\bar{1}0) =$	$58^{\circ} 58'$	—
$r : r = (10\bar{1}) : (\bar{1}0\bar{1}) =$	$83^{\circ} 8'$	—
$r : m = (10\bar{1}) : (110) =$	$54^{\circ} 57'$	$54^{\circ} 43'$
$p : p = (121) : (1\bar{2}1) =$	$73^{\circ} 53'$	$73^{\circ} 46'$
$p : p = (121) : (\bar{1}21) =$	$63^{\circ} 59'$	$64^{\circ} 6'$
$p : m = (121) : (110) =$	$40^{\circ} 46'$	$40^{\circ} 46'$

Spaltbarkeit deutlich nach der Basis c .

Ebene der optischen Axen = Basis.

Erste Mittellinie = Axe a .

Dispersion $v > \rho$.

Durch die Prismenflächen gesehen, tritt eine Axe scheinbar etwa 27° gegen die zugehörige Normale geneigt aus, und zwar geneigt in der Richtung nach der Brachydiagonale, so dass demnach die Substanz einen sehr kleinen Axenwinkel besitzen muss. Nähere optische Untersuchung wegen der geringen Grösse der Krystalle nicht durchführbar.«

Es giebt noch ein zweites säureärmeres Bromhydrat, welches sich aus neutralen Lösungen ausscheidet. Die Analyse führte zu der Formel

Theorie			Versuch	
			I.	II.
C_6	72	18.51	18.42	—
H_{21}	21	5.40	5.44	—
N_4	56	14.40	—	—
Br_3	240	61.69	—	61.84
	389	100.00.		

Die Lösung des Salzes ist neutral.

Chlorwasserstoffsäures Triäthylentetramin. Das salzsaure Salz, dessen Darstellung schon oben beschrieben wurde, gleicht in seinen Eigenschaften dem bromwasserstoffsäuren; es krystallisirt kaum minder gut. Durch mehrfaches Lösen in Wasser und Füllen mit Alkohol wurde es rein erhalten. Das bei 100° getrocknete Salz enthält 48.30 Chlor. Der Formel

entsprechen 48.63 pCt.

Platinsalz. Die wässrige Lösung des salzsauren Salzes liefert mit Platinchlorid ein in dünnen Blättchen krystallisirendes, schwerlös-

liches Platinsalz. Die Analyse des bei 100° getrockneten Salzes stimmt auf die Formel

	Theorie		Versuch				
			I.	II.	III.	IV.	V.
C ₆	72	7.46	7.53	—	—	—	—
H ₂₂	22	2.28	2.53	—	—	—	—
N ₄	56	5.80	—	—	—	—	—
Pt ₂	389.2	40.32	—	40.40	40.26	40.18	40.28
Cl ₁₂	426	44.14	—	—	—	—	—
	965.2	100.00.					

Diese sämtlichen Analysen wurden mit Salzen ausgeführt, welche mit der aus dem Aethylendiamin gewonnenen Base dargestellt worden waren.

Goldsalze. Es fällt in schönen, schimmernden Krystallblättchen beim Vermischen einer mässig concentrirten Lösung des salzsauren Salzes mit unzureichendem Goldchlorid. Das Salz lässt sich aus heissem Wasser umkrystallisiren. Die Formel

verlangt 52.32 pCt. Gold; gefunden wurden 52.57 pCt.

Es existirt noch ein zweites Goldsalz, welches sich bei einem Ueberschusse von Goldchlorid aus verdünnter Lösung beim Kochen ausscheidet. Es ist nur schwach krystallinisch, in Wasser unlöslich und enthält auf 1 Mol. des salzsauren Salzes nicht 4, sondern 8 Mol. Goldchlorid. Der Formel

entsprechen 57.94 pCt. Gold. Der Versuch ergab 57.65, 58.03 und 57.51 pCt. Die ungewöhnliche Zusammensetzung des Salzes war Veranlassung, dass es dreimal dargestellt worden ist. Der Versuch, ein analoges Platinsalz zu gewinnen, ist erfolglos geblieben. Die oben-angeführte Platinbestimmung V bezieht sich auf ein Salz, welches unter genau den Bedingungen dargestellt worden war, welche das anomale Goldsalz geliefert hatten.

Andere Salze des Tetramins habe ich nicht genauer untersucht. Ich will indessen bemerken, dass sie fast alle leicht löslich in Wasser sind und aus dieser Lösung durch Alkohol gefällt werden. Nur das Oxalat ist schwer löslich; es wird aus der wässerigen Lösung der Base in weissen, undeutlich krystallinischen Flocken gefällt, welche in einer grossen Menge siedenden Wassers löslich sind und sich aus demselben beim Erkalten, aber kaum mehr krystallinisch, wieder ausscheiden. Das Sulfat ist gut krystallisirt, noch besser das Nitrat, welches in kaltem Wasser mässig löslich, in heissem Wasser löslicher

ist. Das Jodhydrat ist ausserordentlich löslich. Jodmethyl wirkt auf das Tetramin mit grosser Heftigkeit ein. Ob die bis jetzt nicht krystallisirt erhaltene Verbindung das von der Theorie angezeigte dekamethylirte Tetraminsalz ist, muss durch weitere Versuche entschieden werden.

Benzoylverbindung. Obwohl die vorstehend beschriebenen Versuche Bildung und Zusammenhang des Tetramins unzweifelhaft feststellen, so wurde zu weiterer Bestätigung doch noch die Benzoylverbindung untersucht. Sie bildet sich in alkalischer Lösung mit grosser Leichtigkeit. Da sie in Aethylalkohol ausserordentlich schwer löslich ist, so wurde sie aus Amylalkohol umkrystallisirt, aus dem sie in kleinen Nadeln mit constant bleibendem Schmelzpunkt 228—229° anschiesst. Der Versuch wurde mit Tetraminproben angestellt, welche sowohl aus Ammoniak als auch aus Aethylendiamin stammten. Die Analyse zeigte, dass sowohl die Amidgruppen als auch die Imidgruppen des Tetramins benzoylirt werden, dass die Verbindung mithin nach der Formel:

zusammengesetzt ist.

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C ₃₄	308	72.60	72.43	—
H ₃₄	34	6.05	6.38	—
N ₄	56	9.96	—	10.17
O ₄	64	11.39	—	—
	462	100.00.		

Das Triäthylentetramin wird man wahrscheinlich auch durch Einwirkung von Aethylenoxyd auf Aethylendiamin erhalten können, gerade so wie sich das Glycol durch dieses Agens in Diäthylenalkohol verwandelt.

Es braucht kaum darauf hingewiesen zu werden, dass das vorstehend eingehender studirte Triäthylentetramin dem Wurtz'schen¹⁾ Triäthylenalkohol entspricht, während das oben (S. 3711) flüchtig erwähnte Diäthylentriamin die dem Diäthylenalkohol correspondirende Zusammensetzung besitzt:

Glycole.

¹⁾ Wurtz, Ann. chim. phys. [3] CXIX, 330.

Amine.

Nicht ganz so leicht dürfte es fallen, auch die den noch höher gegliederten Polyäthylenalkoholen, deren Kenntniss wir zumal den schönen Untersuchungen Lourenço's¹⁾ verdanken, entsprechenden Polyamine zu gewinnen.

Bei den Versuchen über das Triäthylentetramin ist mir von den Hrn. Dr. F. Gross und Dr. E. Rosenthal treffliche Hülfe geleistet worden, für welche ich denselben zu bestem Danke verpflichtet bin.

**610. W. Majert und A. Schmidt: Ueber das Piperazin.
(Hofmann's Diäthylendiamin, Ladenburg's Aethylenimin,
Schreiner's Spermin.)**

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

(Eingegangen am 5. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Schmidt.)

Die im 16. Heft der Berichte erschienene Veröffentlichung A. W. von Hofmann's: »Zur Geschichte der Aethylenbasen«, veranlasst uns zu einigen Mittheilungen, die sich vornehmlich auf die Identität des Ladenburg'schen Aethylenimins oder des Schreiner'schen Spermins mit dem von der Chemischen Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering) fabrikatorisch hergestellten Piperazin²⁾ beziehen.

Zunächst jedoch mögen einige Bemerkungen über die Ursache, welche die Firma zur fabrikatorischen Herstellung des Piperazins bewog und über die historische Entwicklung der Angelegenheit Platz finden.

Durch einen während des X. medicinischen Congresses in der pharmakologischen Abtheilung gehaltenen Vortrag über Spermin war

¹⁾ Lourenço, Ann. chim. phys. [3] CXVII, 275.

²⁾ Wir nannten den Körper nach dem Vorgang Ladenburg's, der die nahe Beziehung desselben zum Piperidin und zum Pyrrolidin ausdrücken wollte, Piperazidin (Bericht 21). Nach der von Widmann vorgeschlagenen Nomenclatur ist die Bezeichnung Piperazin am Platze.