

Brauchbar, Dr. M., Chemiker am Hüttenwerk Witkowitz
in Mähren (durch A. Lieben und J. Herzig);
Huntington, Dr. Harwood, 159 Front Street, New York
City (durch H. Schweitzer und R. Schüpphaus).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

863. Friedheim, C. Leitfaden für die quantitative chemische Analyse unter Mitberücksichtigung der Maassanalyse, Gasanalyse und Elektrolyse. (5. gänzlich umgearbeitete Auflage von C. F. Rammelsberg's Leitfaden für die quantitative Analyse). Berlin 1897.
864. Jean, Ferdinand & G. Mercier. Répertoire des réactifs spéciaux. Paris 1896.
865. Djakonow, D. & W. Lermantoff. Die Bearbeitung des Glases auf dem Blasetische. Berlin 1895.
866. Reichler, A. Les théories physico-chimiques. Bruxelles 1897.

Der Vorsitzende:
E. Fischer.

Der Schriftführer:
A. Pinner.

Mittheilungen.

164. Ludwig Knorr: Ueber den Amidoäthylalkohol
(1,2-Aethanolamin).
(1. Mittheilung.)

[Aus dem chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 1. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Der Amidoäthylalkohol ist bis jetzt nur in Form einiger Salze gefasst worden, deren Kenntniss wir den bekannten grundlegenden Arbeiten von A. Wurtz¹⁾ über die Einwirkung von Ammoniak auf Aethylenoxyd und Aethylenchlorhydrin und den schönen Untersuchungen S. Gabriel's²⁾: »Ueber einige Derivate des Aethylamins« etc. verdanken.

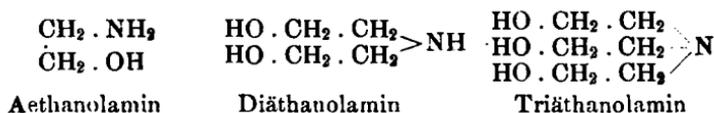
Die Isolirung der Base selbst aus ihren Salzen ist keinem der beiden Forscher geglückt.

¹⁾ Ann. d. Chem. 114, 51 (1860) und 121, 228 (1862).

²⁾ Diese Berichte 21, 566 und 2664 (1888).

Meine synthetischen Versuche in der Morpholinreihe führten mich zu Ergebnissen, die mir gestatten, die Angaben von Wurtz und Gabriel in wesentlichen Punkten zu vervollständigen.

Ich konnte bei Wiederholung der Wurtz'schen Versuche die drei Aethanolamine (Oxäthylamine)



in völlig reinem Zustande isoliren.

Es gelingt dies am besten nach folgendem Verfahren:

Aethylenoxyd wird in überschüssiges starkes Ammoniak unter Kühlung eingetragen, und das Gemisch einige Stunden sich selbst überlassen.

Die Einwirkung erfolgt unter starker Erwärmung und kann, wie Wurtz¹⁾ schon beobachtet hat, wenn man die Reaction im geschlossenen Gefässe ohne Kühlung vornimmt, zu heftigen Explosionen führen.

Sorgt man für gute Kühlung unter fließendem Wasser, so verläuft die Reaction ganz ruhig und ist bei Anwendung von 25 g Aethylenoxyd in 5 Stunden beendet. Die Lösung enthält dann die drei Oxäthylaminbasen in Mengen, deren Verhältniss von dem grösseren oder geringeren Ueberschusse an Ammoniak abhängig ist.

Z. B. erhält man bei Anwendung von $1\frac{1}{4}$ Molekülen Ammoniak auf 1 Molekül Aethylenoxyd Mono-, Di- und Triäthanolamin etwa in dem Mengenverhältnisse 1:3:3, bei Anwendung von 2 Molekülen Ammoniak in dem Verhältnisse 2:4:3.

Bei Verwendung eines noch grösseren Ueberschusses an Ammoniak wächst die Menge des gebildeten Aethanolamins weiter auf Kosten des Triäthanolamins.

Aus dieser Lösung lassen sich die drei Basen ohne besondere Mühe durch fractionirte Destillation in reinem Zustande abscheiden. Zunächst gehen mit den Wasserdämpfen nur Spuren des Aethanolamins über. Von 103° ab steigt das Thermometer ziemlich rasch bis zum Siedepunkte des Aethanolamins 170° an. Die Fraction 103—120° enthält 3—4 pCt., die Fraction 120—170° bereits 67 pCt. dieser Base. Von 170° ab destillirt wasserfreier Amidoäthylalkohol über. Von 200° ab wird die Destillation zweckmässig im Vacuum fortgesetzt. Die Fraction 200—240° (bei ca. 150 mm Druck) enthält das Diäthanolamin, die Fraction 250—280° (bei ca. 150 mm Druck) das Triäthanolamin. Durch zweimalige Destillation lassen sich die drei Basen vollkommen rein gewinnen.

¹⁾ Ann. d. Chem. 114, 51.

Viel umständlicher und schwieriger ist die Darstellung der drei Basen, wenn man vom Aethylenchlorhydrin ausgeht. Auch ist dann die Isolirung des Di- und Tri-Aethanolamins mit grossen Verlusten verknüpft, da diese Basen bei der Destillation auch im Vacuum erhebliche Zersetzung erleiden, wenn sie durch anorganische Substanzen verunreinigt sind.

Ich operirte in folgender Weise: Aethylenchlorhydrin wurde mit überschüssigem starken Ammoniak einige Stunden im Einschmelzrohr auf 100° erhitzt.

Bei Zimmertemperatur geht die Einwirkung überaus langsam vor sich. Durch Titration wurde bei einer Probe nachgewiesen, dass nach 2 Monaten erst die Hälfte des Chlorhydrins (von 80 g 40 g) umgesetzt waren. Bei 100° dagegen ist die Umsetzung von 80 g Aethylenchlorhydrin und 100 g 21-procentigem Ammoniak bereits nach ca. 6 Stunden beendet.

Die Reactionsmasse wurde mit genau derjenigen Menge Aetzkali versetzt, die zur Bindung der aus dem Chlorhydrin entstandenen Salzsäure nötig ist, und im Oelbade abdestillirt, bis die Temperatur der übergelenden Dämpfe auf 200° stieg.

Aus dem Destillate konnte durch fractionirte Destillation ohne Schwierigkeit das Aethanolamin isolirt werden. Das Di- und Tri-Aethanolamin wurden aus dem Destillationsrückstande durch trocknen ätherhaltigen Alkohol ausgezogen und der fractionirten Destillation im Vacuum unterworfen. Die Destillation kann hier nicht ohne erhebliche Verluste ausgeführt werden, da, wie oben schon erwähnt, selbst geringe Mengen von Verunreinigungen (Salze, Aetzkali) beträchtliche Zersetzung veranlassen. Es ist deshalb insbesondere die Gewinnung des Triäthanolamins nach dieser Methode ausserordentlich schwierig zu erreichen. Das Mengenverhältniss, in dem sich die drei Basen bilden, ist auch hier abhängig von der Menge des angewandten Ammoniaks.

Im Nachfolgenden werde ich zunächst nur das Aethanolamin beschreiben, während ich die Ergebnisse der Untersuchung des Di- und Tri-Aethanolamins der Uebersichtlichkeit halber in besonderen Mittheilungen folgen lasse.

Aethanolamin

ist ein farbloses, dickflüssiges, stark basisches Oel von schwachem, an das Aethylendiamin erinnerndem Geruche. Es bläut Lakmus und zieht an der Luft Kohlensäure und Wasser an. Die wässrige Lösung zerstört die Epidermis, wie Alkalilaugen. Die Dämpfe der Base rauchen stark an feuchter Luft und zerstören Kork. Mit Wasser und Alkohol mischt sich das Aethanolamin in jedem Verhältnisse, löst sich dagegen sehr schwer in Ligroin, Benzol und Aether, etwas leichter in Chloroform.

1 Theil löst sich in ca. 100 Theilen des reinsten käuflichen Aethers¹⁾.

Merkwürdig ist die beträchtliche Flüchtigkeit der Base²⁾ mit Aetherdämpfen.

Die 1-procentige ätherische Lösung hinterlässt beim Abtreiben des Aethers im Wasserbade $\frac{5}{6}$ der Base, während $\frac{1}{6}$ mit den Aetherdämpfen übergeht.

Die Base ist demnach flüchtiger mit Aether- als mit Wasser-Dämpfen.

Aetzkali vermag den Amidoalkohol auch aus concentrirter wässriger Lösung nicht abzuscheiden³⁾. Wohl aus diesem Grunde ist die Isolirung der Base aus den Salzen bisher nicht geglückt. Dagegen lässt sie sich, wie aus obiger Darstellungsweise hervorgeht, selbst aus sehr verdünnten Lösungen über alles Erwarten leicht durch Destillation vollkommen wasserfrei abscheiden. Sie verhält sich in dieser Hinsicht wie Hydrazinhydrat und Aethylendiamin, so dass die Annahme berechtigt scheint, der Amidoalkohol bilde wie jene Basen ein Hydrat, das erst bei der Destillation zerfalle. Es muss indessen bemerkt werden, dass sich das Glycol⁴⁾ genau ebenso wie die drei genannten Basen verhält, so dass sich das Verhalten des Amidoalkohols auch ohne die Annahme einer Hydratbildung erklären lässt.

Der Amidoalkohol siedet constant bei 171⁰ (F. g. i. D.) und 757 mm Druck.

Analyse: Ber. für C₂H₇NO.

Procente: C 39.34, H 11.48, N 22.95.

Gef. „ „ 39.70, „ 11.58, „ 23.23, 23.20.

Dampfdichte ber. = 30.5.

Gefunden = 32.4.

Volumgewicht bei 20⁰ = 1.022.

Brechungsindex n_D bei 20⁰ = 1.4539.

Molekularrefraction ber. für C₂H₇NO . . = 16.72.

Gefunden = 16.17.

Dispersion $n_F - n_C$ bei 20⁰ = 0.008186.

Molekulardispersion ber. für C₂H₇NO . . = 0.42.

Gefunden = 0.50.

¹⁾ Glycol zeigt fast die gleiche Löslichkeit in Aether, 1,1 Theil in 100 Theilen. Aethylendiamin löst sich etwa in dem Verhältniss 1:300.

²⁾ Das Aethylendiamin ist mit Aetherdämpfen noch flüchtiger, als das Aethanolamin.

Die gesättigte ätherische Lösung hinterlässt beim Abtreiben des Aethers im Wasserbade $\frac{2}{7}$ der Base, während $\frac{5}{7}$ mit den Aetherdämpfen übergehen.

³⁾ Dasselbe Verhalten zeigt auch das Glycol; es wird aus 50-procentiger Lösung weder durch Pottasche noch durch Aetzkali abgeschieden. — Aethylendiamin dagegen lässt sich unter diesen Bedingungen durch Aetzkali abscheiden.

⁴⁾ Durch Destillation einer 10-procentigen wässrigen Lösung von Glycol lassen sich *mélhelo*s 80 pCt. des gelösten Glycols in reinem Zustand isoliren.

Salze des Aethanolamins.

A. Wurtz¹⁾ hat bereits das Hydrochlorat und das Chloroplatinat der Base beschrieben. Durch Gabriel²⁾ sind weiterhin das Pikrat, Bromhydrat und Nitrat bekannt geworden.

Ich habe ausserdem das Chloraurat und ein besonders charakteristisches Salz der Base mit dem 1-*p*-Nitrophenyl-3-methyl-4-nitro-5-pyrazolon dargestellt.

Da der Amidoalkohol als einfachster Vertreter der Alkoholbasen hervorragendes Interesse verdient, habe ich es für zweckmässig gehalten, photographische Abbildungen der charakteristischen Salze beizufügen, um die Identificirung derselben zu erleichtern.

Das *Chloroplatinat* beschreibt Würtz³⁾ als »goldgelbe, perlmutterglänzende, ziemlich leichte Blättchen«. Ich füge dieser Beschreibung eine Abbildung⁴⁾ (Fig. 1) des aus sehr concentrirter weingeistiger Lösung krystallisirten Salzes und eine von Hrn. E. Rössler ausgeführte Analyse bei.

Analyse: Ber. für $(C_2H_7NO.HCl)_2PtCl_4$.
 Procente: Pt 36.53.
 Gef. » » 36.20.

Das *Pikrat* krystallisirt nach Gabriel⁵⁾ aus concentrirter wässriger Lösung in Form von »feinen gelben Nadeln, welche nach dem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol den Schmp. 159.5° zeigen und sechseitige Täfelchen bilden«. Die Abbildungen Fig. 2 und 3 zeigen die Formen der aus Wasser (Fig. 2) und aus Alkohol (Fig. 3) krystallisirten Substanz.

Das *Chloraurat* krystallisirt aus sehr concentrirter wässriger Lösung in langen Nadeln (vgl. Fig. 4), die im polarisirten Lichte schiefe Auslöschung zeigen, also optisch zweiaxig sind. Es schmilzt unter vorhergehendem Sintern bei ca. 190°.

Analyse: Ber. für $C_2H_7NO.HCl.AuCl_3$.
 Procente: Au 49.08.
 Gef. » » 49.15, 49.02.

Die vorstehend beschriebenen Salze sind alle so leicht löslich in Wasser, dass sie sich zur Identificirung der Base und namentlich zum Nachweise derselben in verdünnten Lösungen wenig eignen. Ich war deshalb bemüht, eine Säure aufzufinden, die mit dem Amidoalkohol

¹⁾ Ann. d. Chem. 114, 51 und 121, 228.

²⁾ Diese Berichte 21, 566 und 2664.

³⁾ Ann. d. Chem. 121, 227.

⁴⁾ Die Abbildungen, welche zu dieser Mittheilung und den folgenden gehören, befinden sich auf besonderen, beigehefteten Beilagen.

⁵⁾ Diese Berichte 21, 570.

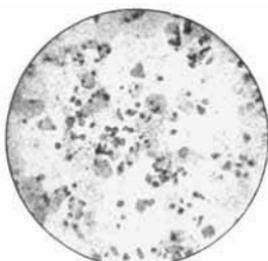


Fig. 1.

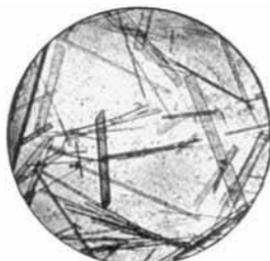


Fig. 2.



Fig. 3.

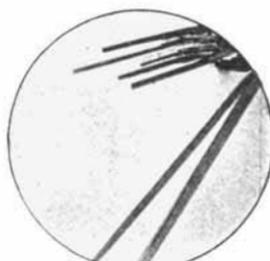


Fig. 4.



Fig. 5.



Fig. 6.

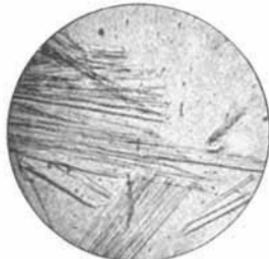


Fig. 7.

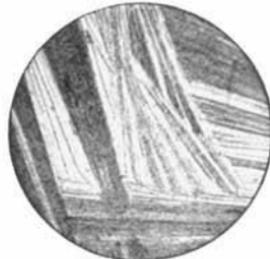


Fig. 8.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{15}NO_3$.

Procente: C 71.38, H 5.58.

Gef. » » 71.09, » 5.60.

Schliesslich stelle ich in beifolgender Tabelle einige Constanten des Amidoalkohols mit denen des Glycols und Aethylendiamins zusammen:

	Glycol (Aethandiol)	Amidoalkohol (Aethanolamin)	Aethylendiamin (Aethandiamin)
Siedepunkt	197—197.5° bei 764.5 mm	171° bei 757 mm	116.5°
Volumgewicht	1.125 bei 0°	1.022 bei 20°	0.902 bei 15°
Brechungsindex n_D	1.431 bei 20°	1.454 bei 20°	1.447 bei 20°
Löslichkeit in Aether	ca. 1:100	ca. 1:100	ca. 1:300
Mit Wasser und Alkohol	in jedem Verhältnisse mischbar		
Durch Aetzkali aus 50-procentiger Lösung	nicht abgeschieden		abgeschieden
Schmelzpunkt des Di- benzoylderivates	73 ¹⁾	76°	245 ²⁾ 249 ³⁾

Ueber die Umwandlungen des Amidoalkohols und über sein physiologisches Verhalten soll in einer späteren Mittheilung berichtet werden.

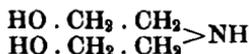
165. Ludwig Knorr: Ueber das Diäthanolamin.

(Erste Mittheilung)

[Aus dem chem. Institut der Universität Jena].

(Eingegangen am 1. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Das Diäthanolamin



ist ebenso wie der Amidoalkohol bisher nur in Form von Salzen erhalten worden. Man gewinnt es leicht nach der in der vorhergehenden Mittheilung beschriebenen Darstellungsmethode in Form eines

¹⁾ Diese Berichte 23, 2498.

²⁾ Diese Berichte 5, 246 und 21, 2334

³⁾ Ann. d. Chem. 223, 43.