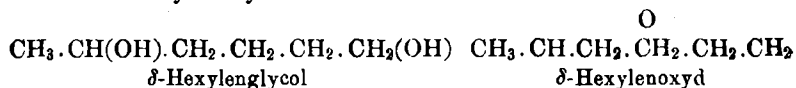


Man kann dieses am glattesten durch Erhitzen mit 70-procentiger Schwefelsäure auf 160° in Morpholin verwandeln, also in derselben Weise, in der sich δ -Glycole, die dem Diäthanolamin in ihrer Constitution verglichen werden können, in ihre Oxyde verwandeln lassen. Nur erfolgt bei den δ -Glycolen die Anhydridbildung bereits bei weniger hoher Temperatur. Das δ -Hexylenglycol z. B. wird nach den Erfahrungen Lipp's¹⁾ schon bei 100° durch 60-procentige Schwefelsäure in δ -Hexylenoxyd verwandelt:



während sich bei dieser Temperatur Morpholin nicht oder nur spurenweise aus dem Diäthanolamin bildet.

Das Morpholin wird nach dieser neuen Methode reiner und mit viel besserer Ausbeute gewonnen, als nach dem früher²⁾ angegebenen Verfahren (Erhitzen des salzsauren Diäthanolamins mit rauchender Salzsäure). Es siedet bei 128° (uncorr.), also um 142° niedriger als das Diäthanolamin. Eine ähnliche Differenz zeigen die Siedepunkte von δ -Hexylenglycol (234—235°) und δ -Hexylenoxyd (103—104°).

Die eingehende Beschreibung des Morpholins werde ich in einer besonderen Mittheilung folgen lassen.

166. Ludwig Knorr: Ueber das Triäthanolamin.

(Erste Mittheilung.)

[Aus dem chemischen Institut der Universität Jena.]

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

Das Triäthanolamin hat A. Wurtz³⁾ schon in Händen gehabt. Er erhielt es nach Zerlegung des salzsauren Salzes mit der berechneten Menge Silberoxyd durch Verdunsten der Lösung im leeren Raume als dicken Syrup.

In ganz reinem Zustande lässt sich die Base durch Vacuumdestillation in der weiter oben geschilderten Weise gewinnen. Sie stellt ein in der Kälte zähflüssiges, in der Hitze leichtflüssiges Oel von hell

¹⁾ Diese Berichte 18, 3283, und 3286.

²⁾ Diese Berichte 22, 2084.

³⁾ Ann. d. Chem. 121, 229.



Fig. 17.

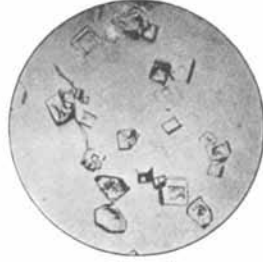


Fig. 18.



Fig. 19.

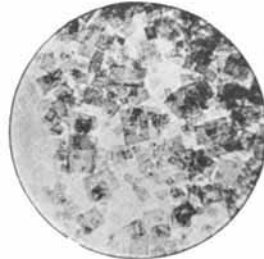


Fig. 20.

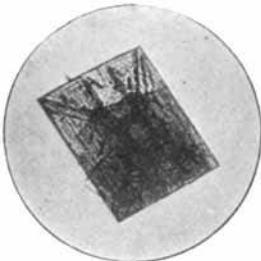


Fig. 21.

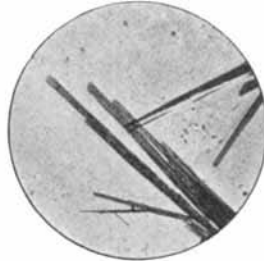


Fig. 22.



Fig. 23.

weingelber Farbe dar, das sich in Berührung mit der Luft allmählich dunkler färbt. Siedepunkt bei 150 mm Druck 277—279° (F. g. i. D.).

Analyse: Ber. für $C_6H_{15}NO_3$.

Procente: C 48.32, H 10.07, N 9.40.

Gef. » » 48.10, » 10.03, » 9.90.

Volumgewicht bei 20°	= 1.1242
Brechungsindex n_D bei 20°	= 1.4852
Molekularrefraction ber. für $C_6H_{15}NO_3$	= 38.01
Gefunden	= 37.75
Dispersion $n_F - n_C$ bei 20°	= 0.008552
Molekulardispersion ber. für $C_6H_{15}NO_3$	= 1.022
Gefunden	= 1.274

Das Triäthanolamin ist eine starke einsäurige Base, die ebenso wie Mono- und Di-Aethanolamin stark alkalisch reagirt und Wasser und Kohlensäure aus der Luft anzieht. Es ist mit Alkohol und Wasser in jedem Verhältnisse mischbar, schwer löslich in Ligroin, Benzol und Aether, etwas leichter löslich in Chloroform. Die wässrige Lösung der Base macht ebenso wie das Mono- und Di-Aethanolamin die Haut schlüpfrig. Trägt man in die wässrige Lösung Aetzkali ein, so scheidet sich allmählich ein Kalisalz in Form feiner Nadeln aus. Das Triäthanolamin erinnert in dieser Eigenschaft an das Glycol, das Aetzkali mit grösster Leichtigkeit unter Salzbildung auflöst¹⁾.

Salze des Triäthanolamins.

In den Abhandlungen von Wurtz finden sich das salzsaure Salz²⁾, »glänzende, farblose, rhomboëdrische Krystalle« und das Chloroplatinat³⁾, »welches man durch Zusatz von Alkohol zu der wässrigen Lösung in goldgelben Blättchen erhalten kann«, beschrieben.

Das *Hydrochlorat des Triäthanolamins* unterscheidet sich von dem Hydrochloraten des Mono- und Di-Aethanolamins durch seine relative Schwerlöslichkeit in Wasser und seine Unlöslichkeit in kaltem Alkohol. Uebergiesst man die Base mit nicht zu verdünnter Salzsäure, so verwandelt sie sich in die derben Kryställchen des Hydrochlorats. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt — vgl. Fig. 18 —, besitzt das Salz den Schmelzpunkt 177°.

Analyse: Ber. für $C_6H_{15}NO_3 \cdot HCl$.

Procente: Cl 19.1.

Gef. » » 19.0.

¹⁾ V. Meyer und Jacobson, Lehrbuch der organischen Chemie I, 566.

²⁾ Ann. d. Chem. 114, 52 und 121, 227.

³⁾ Ann. d. Chem. 114, 52.

Das *Triäthanolaminchloroplatinat* krystallisirt aus Weingeist in wasserfreien Säulen (vgl. Fig. 19), die unter vorhergehendem Sintern bei 118—119° schmelzen.

Analyse: Ber. für $(C_6H_{15}NO_3 \cdot HCl)_2PtCl_4$.
 Procente: Pt 27.44.
 Gef. » » 27.5.

Das *Chloraurat* krystallisirt aus sehr concentrirter Lösung in äusserst charakteristischen, vierseitigen Blättchen, die 1 Molekül Krystallwasser enthalten. Fig. 20 zeigt rasche, Fig. 21 langsame Krystallisation aus Wasser.

Analyse: Ber. für $C_6H_{15}NO_3 \cdot HCl \cdot AuCl_3 + 1 aq$.
 Procente: Au 38.81, aq 3.55.
 Gef. » » 39.02, » 3.62.

Das getrocknete Salz schmilzt bei 77—78° unter vorhergehendem Sintern; die krystallwasserhaltige Substanz schmilzt einige Grade tiefer.

Das *Pikrat* stellt — aus Alkohol krystallisirt — goldgelbe Nadeln (Fig. 22) dar, die sich häufig zu charakteristischen, schweifähnlichen Gebilden (Fig. 23) zusammenlegen.

Analyse: Ber. für $C_6H_{15}NO_3 \cdot C_6H_3N_3O_7$.
 Procente: N 14.81.
 Gef. » » 14.62.

Das Salz schmilzt unter Sintern bei 126—127° und ist in Wasser und Alkohol erheblich schwerer löslich, als die Pikrate des Mono- und Di-Aethanolamins.

1 Theil löst sich in ca. 100 Theilen kalten Alkohols.

Das Pikrat eignet sich deshalb sehr wohl zur Identificirung des Triäthanolamins; es wurde deshalb auf die Darstellung des pikrolonsauren Salzes verzichtet.

Das Tribenzoyltriäthanolamin

wurde nach Schotten-Baumann bereitet. Es stellt ebenso wie das Tribenzoyldiäthanolamin einen zähflüssigen Syrup dar, der naturgemäss bei der Analyse keine ganz scharfen Zahlen ergeben konnte.

Analyse: Ber. für $C_{27}H_{27}NO_6$.
 Procente: C 70.28, H 5.86, N 3.04.
 Gef. » » 71.09, » 5.57, » 2.32.

0.9691 g des Oeles gaben verseift 0.82 g Benzoësäure, während sich für $C_6H_{12}NO_3(C_6H_5 \cdot CO)_3$ 0.77 g Benzoësäure berechnen.

Um den Vergleich der 3 Aethanolamine zu erleichtern, gebe ich schliesslich in beifolgender Uebersicht eine Zusammenstellung der wichtigsten Eigenschaften dieser Basen und ihrer Salze:

	Aethanolamin	Diäthanolamin	Triäthanolamin
Formel	$\text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ $\text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$	$\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 > \text{NH}$ $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 > \text{NH}$	$\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 >$ $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 >$ $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 >$
Schmelzpunkt	—	28°	—
Siedepunkt	171° (F. g. i. D) bei 757 mm	270° (F. g. i. D) bei 748 mm 217—218° (F. g. i. D) bei 150 mm	277—279° (F. g. i.) bei 150 mm
Mit Wasserdämpfen	schwer flüchtig	nicht flüchtig	
Volumgewicht bei 20°	1.022	1.0966	1.1242
Brechungsindex n_D bei 20°	1.4539	1.4776	1.4852
Molekularrefraction	16.17	27.08	37.75
Dispersion $n_F - n_C$ bei 20°	0.008186	0.00838	0.00855
Molekulardispersion	0.50	0.88	1.27
Krystallform und Schmelzpunkt von:			
Chloroplatinat	goldgelbe, glänzende sechsseitige Blättchen. Zerstp. unscharf 187°	Prismen mit sechs- seitigem Umriss. Zerstp. unscharf 145°	Säulen. Schmp. ca. 118—11
Chloraurat	Optisch zweiaxige Nadeln. Schmp. ca. 190°	lange Nadeln mit gerader Auslöschung. Schmp. ca. 122°	Optisch zweiaxige Säulen. Schmp. ca. 77—71
Pikrat	Prismen. Schmp. ca. 159°	sechsseitige Blättchen. Schmp. ca. 109—110°	Nadeln. Schmp. ca. 126—12
Pikrolonat	büscheiförmig gruppirte Nadeln mit Zwillingsbildung Zersetp. rasch erhitzt ca. 225°	kurze, optisch zwei- axige Prismen Zersetp. ca. 216°	—
Benzoylderivat	Blättchen vom Schmp. 76°	Syrup	Syrup

Bei dieser und auch bei den zwei vorhergehenden Untersuchungen erfreute ich mich der werthvollen Unterstützung meines Assistenten Herrn Dr. Paul Rabe. Ich spreche ihm dafür auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aus.