

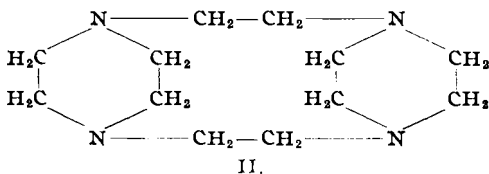
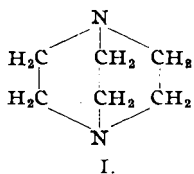
178. Otto Hromatka: Über das Triäthylendiamin (Bicyclo-[2.2.2]-diaz-1.4-octan).

[Aus d. II. Chem. Laborat. d. Universität Wien.]
(Eingegangen am 5. Oktober 1942.)

Nach den Angaben von Jones und Burns¹⁾ soll man Morpholin in einer Ausbeute von 48% erhalten, wenn man salzsaures Diäthanolamin auf 200—210° erhitzt, nach Zusatz von Ätzkalk die Basen destilliert, über Natriumhydroxyd und Natrium trocknet und dann fraktioniert. Ich konnte nach dieser Vorschrift nur 20% d. Th. reines Morpholin neben einer großen Menge höher siedender Verbindungen gewinnen. Beim Fraktionieren dieser höher siedenden Anteile beobachtete ich in der bei 150°/750 mm bzw. 90—120°/25 mm siedenden Fraktion eine gut krystallisierte Base, deren leichte Sublimierbarkeit besonders auffiel. Die Rohbase wurde aus Toluol umkrystallisiert und gab Analysenwerte, die für die Bruttoformel $C_6H_{12}N_2$ sprachen.

Die Verbindung gewann dadurch erhöhtes Interesse; denn $C_6H_{12}N_2$ ist die Bruttoformel des lange gesuchten Triäthylendiamins (I).

Das Triäthylendiamin wurde erstmals von A. W. v. Hofmann²⁾ erwähnt, der es aus Ammoniak und Äthylenbromid erhalten haben wollte. Wie Harries³⁾ berichtet, hat sich Hofmann in seinen letzten Lebensjahren große Mühe gegeben, diesen Körper unter den Reaktionsprodukten von Ammoniak und Äthylenbromid wieder aufzufinden, und da dies nicht möglich war, auf anderem Wege synthetisch darzustellen. Harries gibt über die nicht veröffentlichte Untersuchung, die er selbst als damaliger Privatassistent v. Hofmanns zum größten Teil ausgeführt hat, an, es sei nicht gelungen, das einfache Triäthylendiamin zu gewinnen. Statt dessen wäre ein Polymeres, das Hexa-äthylentetramin (II) entstanden. [Nähere Angaben über diese Verbindung wurden aber leider nicht gemacht.



Etwas später beschäftigte sich Ladenburg⁴⁾ mit der Aufgabe, Piperazine aufzubauen, in denen die beiden Stickstoffe durch eine Paraverkettung verbunden sind. Die Versuche gelangen nicht, und Ladenburg konnte zeigen, daß einer von Rosdalsky⁵⁾ durch Umsetzung von Piperazin und Formaldehyd gewonnenen Verbindung keinesfalls die Konstitutionsformel III zukommen könne. Auch Feist⁶⁾ wollte ähnliche bicyclische Verbindungen aufbauen. Unter anderen versuchte er aus 2.5-Dimethylpiperazin die Ver-

¹⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **47**, 2966 [1925].

²⁾ Proceed. Roy. Soc. London **9**, 153 [1859].

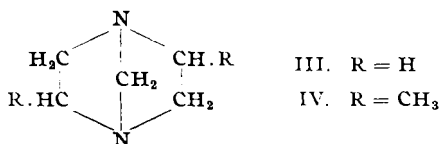
³⁾ A. **294**, 350 [1896].

⁴⁾ B. **30**, 1584, 1586, 3043 [1897].

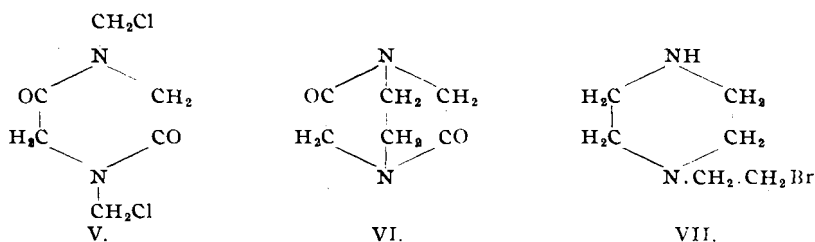
⁵⁾ Journ. prakt. Chem. **53**, 19 [1896]; s. a. W. A. van Dorp, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **28**, 68 [1909].

⁶⁾ B. **30**, 1982 [1897].

bindung IV zu gewinnen. Die Versuche blieben erfolglos, und Feist schloß hieraus, daß derartige Ringsysteme aus sterischen Gründen unmöglich seien.



In neuerer Zeit wurde die Frage durch Cherbuliez und Feer⁷⁾ erneut aufgegriffen. Das *N,N'*-Bis-chlormethyl-dioxo-piperazin (V), dessen Chloratome sehr beweglich sind, sollte durch Entziehung von Halogen in die Verbindung VI verwandelt werden. Aus der Erfolglosigkeit der Versuche schlossen



Cherbuliez und Feer, den damaligen Vorstellungen über den Aufbau des Amin-Stickstoffes entsprechend, daß sich die CH_2Cl -Gruppen in der für den Ringschluß ungeeigneten Transform befänden. Auch Meisenheimer und Wieger⁸⁾ äußerten die Absicht, substituierte Ringsysteme I und III aufzubauen. Die letzte Erwähnung fand das Triäthylendiamin durch Prelog, Cerkovnikov und Ustricev⁹⁾. Diese Autoren wollten Triäthylendiamin durch die innere Alkylierung von Bromäthyl-piperazin (VII) herstellen, was aber nicht gelang. Das negative Ergebnis wurde so erklärt, daß es nach der Vorstellung des durch die horizontale Mittellage schwingenden Stickstoffatomes¹⁰⁾ wenig wahrscheinlich sei, daß eine günstige Lage für die Bildung dieses bicyclischen Ringsystemes entstände.

Die weitere Untersuchung der Nebenbase des Morpholins mußte vor allem die Bedingungen ihrer Entstehung näher festlegen und ihre Isolierung erleichtern. Es wurde dabei festgestellt, daß die Erhitzungstemperatur des salzsauren Diäthanolamins von großem Einfluß auf die an sich geringe Ausbeute der gesuchten Nebenbase ist. Sämtliche Versuche wurden daher unter automatischer Temperaturregelung mittels eines in die Schmelze eintauchenden Kontaktthermometers ausgeführt. Bei einer Erhitzungsdauer von 8—15 Stdn. auf 200° wurden 0.2—1.0% der Nebenbase erhalten, bei 10-stdg. Erhitzen auf 220° ungefähr 2%. Erhitzt man die Schmelze auf 250—260°, so zersetzt sie sich nach einigen Stunden plötzlich, und aus dem Reaktionsprodukt konnte die Nebenbase nicht mehr erhalten werden.

Weiterhin wurde geprüft, ob die trockne Destillation mit Ätzkalk, die zu einer beträchtlichen Überhitzung führt, für die Bildung der Nebenbase

⁷⁾ Helv. chim. Acta 5, 682 [1922].

⁸⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 102, 45 [1921].

⁹⁾ A. 535, 37 [1938].

¹⁰⁾ Meisenheimer u. Schütz, B. 57, 1747 [1924].

ausschlaggebend sei. Es wurde gefunden, daß man die gesuchte Base auch erhält, wenn man die Schmelze des salzsauren Diäthanolamins nach dem Erhitzen in Wasser löst, mit Alkalilauge stark alkalisch macht und die Basen entweder ausäthert oder besser mit Wasserdampf destilliert.

Die fraktionierte Destillation der Basen wurde bald verlassen, weil die gesuchte Nebenbase infolge ihrer starken Flüchtigkeit weit unter dem Siedepunkt sich der Isolierung entzieht. Gut gelang deren Gewinnung über ihr Perchlorat. Dieses ist in heißem Alkohol sehr schwer löslich und unterscheidet sich dadurch vom leichter löslichen Perchlorat des Morpholins. Andererseits ist es in kaltem Wasser leicht löslich und kann dadurch von anderen — bisher noch nicht untersuchten — in kaltem Wasser schwer löslichen Perchloraten getrennt werden. Zur endgültigen Reinigung ist das Perchlorat allerdings nicht gut geeignet. Das einfachste Kriterium der Reinigung, die Schmelzpunktsbestimmung, kann bei diesem Salz nicht ausgeführt werden. Die Verbindung zersetzt sich oberhalb von 300° ohne vorheriges Schmelzen mit solcher Heftigkeit, daß durch etwa 0.5 mg Subst., die sich bei der Bestimmung des Schmelzpunktes zersetzten, der Schmelzpunktsapparat zertrümmert wurde. Zur Unterscheidung vom Morpholinperchlorat wurde deshalb nur die Erhitzung einer Probe auf dem Spatel herangezogen. Morpholinperchlorat (Schmp. 180°) schmilzt am Spatel unzersetzt, das Perchlorat der gesuchten Nebenbase explodiert ohne vorheriges Schmelzen unter Feuererscheinung. Wegen dieses Verhaltens wurde das Perchlorat auch nicht analysiert.

Über 300° liegen auch die Zersetzungspunkte des Hydrochlorids, Pikrats und Styphnats. Etwas niedriger, bei etwa 287° , zersetzt sich das saure Oxalat.

Das Salz der Nebenbase mit Phenol schmilzt bei 123° . Die Verbindung dissoziiert aber infolge der schwachen Säurenatur des Phenols sehr leicht und reagiert in wäßriger oder alkoholischer Lösung alkalisch. Sehr gut eignet sich für die Reinigung der Nebenbase das *p*-Nitro-phenolat. Die Verbindung löst sich in Alkohol mit neutraler Reaktion und läßt sich daraus gut umkristallisieren.

Da sich die Nebenbase mit Benzoylchlorid oder Benzolsulfochlorid nach Schotten-Baumann nicht acylieren ließ, konnte auch diese Operation zur Abtrennung von Ammoniak, primären und sekundären Aminen herangezogen werden.

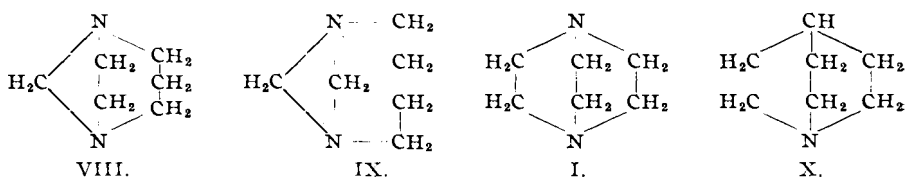
Die aus dem reinen *p*-Nitro-phenolat gewonnene Base ist sehr hygroskopisch und zieht Kohlensäure an. Ihre Reinigung erforderte wegen dieser Eigenschaften und der starken Flüchtigkeit besondere Vorsichtsmaßregeln, die im Versuchsteil beschrieben werden. Die völlige Reinigung ist recht schwierig. Die reinsten Präparate schmolzen bei $158\text{--}160^{\circ}$ im zugeschmolzenen Röhrchen. Die Analysen der Base und ihrer Salze ergaben die Bruttoformel C_3H_6N . Das Molekulargewicht wurde im Hinblick auf die Erwähnung des Hexa-äthylentetramins (II) durch Harries sowohl nach der Methode von Rast in Exalton und Campher als Lösungsmittel bestimmt als auch nach Bleier und Kohn¹¹⁾. Die gefundenen Werte lassen nur die Bruttoformel $C_6H_{12}N_2$, Mol.-Gew. 112, zu. Für die Anwesenheit von zwei Stickstoffatomen spricht auch das Verhalten der Base bei der Titration. Die wäßrige Lösung der Base reagiert gegen Phenolphthalein schwach basisch, gegen Methylrot

¹¹⁾ Monatsh. Chem. **20**, 505 [1899]; **21**, 575 [1900].

basisch. Nach dem Verbrauch von 1 Mol. Salzsäure färbt sich Methylrot rot, nach dem Zusatz eines weiteren Moleküls Salzsäure wird Kongopapier violett. Die Base ist also schwächer als Piperazin, bei dem der Umschlag von Methylrot und Kongorot fast gleichzeitig nach dem Verbrauch von 2 Mol. Salzsäure eintritt. Nach Werner¹²⁾ sind tertiäre Amine schwächere Basen als sekundäre.

Die Nebenbase entfärbt Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung nicht, in alkalischer Lösung langsam. Das Hydrochlorid nimmt in salzsaurer wäßriger Lösung in Gegenwart von Platinoxid keinen Wasserstoff auf. Die Verbindung wird in konz. Schwefelsäure oder in Salpetersäure (*d* 1.4) bei 100° nicht verändert.

Alle diese Eigenschaften lassen nur die Konstitutionsformeln VIII, IX, I zu:



Wenngleich die Entstehung der Base aus dem salzsauren Diäthanolamin bei ziemlich hoher Temperatur erfolgt und nicht ohne tiefere Eingriffe erklärt werden kann, so kann man doch die Formeln VIII und IX, die statt der im Diäthanolamin vorgebildeten Äthylenbrücken Methylene-, Propylene- oder Butylenebrücken enthalten, als unwahrscheinlich ausschließen. Die erhaltene Nebenbase des Morpholins ist daher das lange gesuchte Triäthylendiamin (I).

Das große Krystallisationsvermögen der Base und ihrer Salze und die hohen Schmelzpunkte sprechen ebenso für einen kugelsymmetrischen Aufbau wie die große Flüchtigkeit der Base. Die Verbindung steht dem Chinuclidin (X)¹³⁾ besonders nahe; die Ähnlichkeit der Eigenschaften ist ein neues Beispiel für die Äquivalenz der Gruppen HC≡ und N≡. Der spannungsfreie räumliche Aufbau des Triäthylendiamins ist durchaus möglich. Wir müssen allerdings annehmen, daß die Valenzwinkel der an der Spitze von Tetraedern stehenden N-Atome kleiner sind als der für Ammoniak angenommene Wert von 110°¹⁴⁾.

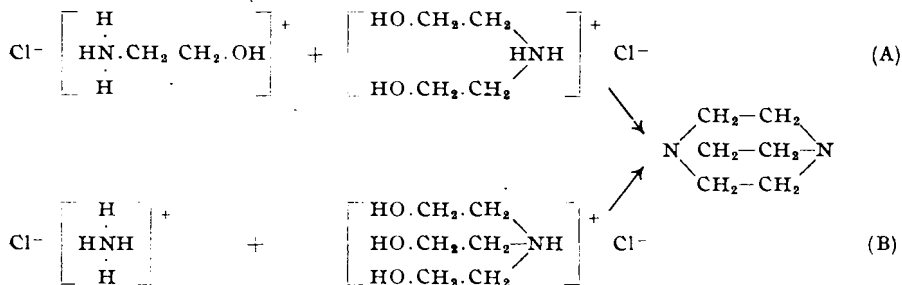
Die Kenntnis der Eigenschaften des Triäthylendiamins wird sicher auch die Synthese auf einem durchsichtigen Wege und mit besonderer Ausbeute ermöglichen. Sollte die Ansicht von Prelog zutreffen und das Durchschwingen des dreiwertigen Stickstoffatoms die Bildung des Triäthylendiamins verhindern, so wird man bessere Erfolge erwarten können, wenn man von Ammoniumsalzen ausgeht, weil im Ammonium-ion die Lage der vier Substituenten stabil ist.

Ich habe die Erhitzung von Monoäthanolammoniumchlorid mit Diäthanolammoniumchlorid — A — und von Ammoniumchlorid mit Triäthanolammoniumchlorid — B — untersucht. In beiden Reaktionen könnte man durch Ab-

¹²⁾ Journ. chem. Soc. London **114**, 901 [1918].

¹³⁾ Meisenheimer, A. **420**, 194, 217 [1920].

¹⁴⁾ Vergl. H. A. Stuart, Ztschr. physik. Chem. [B] **36**, 155 [1937], wo die Annahme vertreten wird, der spannungslose Valenzwinkel am N≡ sei 90° und würde erst durch Abstoßung der Substituenten auf 110° erweitert.



spaltung von Wasser die Entstehung von Triäthylendiamin erwarten. Tatsächlich bildet sich diese Verbindung auch in beiden Fällen. Die Ausbeute ist aber nicht größer als bei der Umsetzung von Diäthanolammoniumchlorid allein. Deshalb scheint mir der Schluß, daß die Bildung des Triäthylendiamins auch wirklich nach den Gleichungen A und B und nicht über andere Zwischenstufen verläuft, noch nicht zulässig. Hierüber soll bei späterer Gelegenheit berichtet werden.

Beschreibung der Versuche.

Triäthylendiamin-perchlorat.

52.5 g frisch destilliertes Diäthanolamin¹⁵⁾ — Schmp. 28° — wurden mit 65 ccm 25-proz. Salzsäure neutralisiert und die Mischung in einem offenen Langhalskolben im Metallbad erhitzt. Nach dem raschen Abdestillieren des Wassers wurde der Rückstand 10 Stdn. auf 220° erhitzt. Die Temperatur wurde durch ein in die Schmelze tauchendes Kontaktthermometer und ein Schaltgerät geregelt. Unter Abspaltung von Wasser und unangenehm riechenden Dämpfen färbte sich die Schmelze langsam dunkelbraun. Sie war bis auf geringe Mengen schwarzer Harze in heißem Wasser löslich. Diese Lösung wurde mit 85 g Kaliumhydroxyd versetzt und dann mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wurde mit 60-proz. Perchlorsäure neutralisiert (Kongopapier) und so lange aufgefangen, als noch flüchtige Basen übergingen. Es wurden 26.5 ccm Perchlorsäure verbraucht. Die Lösung der Perchlorate wurde auf dem Wasserbad eingedampft und der Rückstand mit Alkohol ausgekocht. Dabei ging die Hauptmenge in Lösung. Aus der Lösung konnte durch fraktionierte Krystallisation das Perchlorat des Morpholins gewonnen werden. Ausb. 8.6 g, Schmp. im offenen Röhrchen 179—180°.

Das in heißem Alkohol unlösliche Perchlorat — 2.6 g — wurde aus 70-proz. Alkohol umkrystallisiert. Derbe, lange Nadeln, die, auf dem Spatel vorsichtig über der Flamme erhitzt, nicht schmelzen, sondern unter Feuererscheinung explodieren.

Base.

4.0 g Perchlorat wurden in 20 ccm Wasser gelöst, mit einer Lösung von 5 ccm Benzoylchlorid in 20 ccm Benzol versetzt und gut gekühlt. Unter heftigem Schütteln wurde tropfenweise 15-proz. Natronlauge zugegeben, bis die Reaktion der wäßrigen Lösung alkalisch gegen Phenol-

¹⁵⁾ Für die freundliche Überlassung von techn. Mono-, Di- und Triäthanolamin danke ich Hrn. Direktor Dr. Kränzlein, I. G. Farbenindustrie A.-G., Höchst, an dieser Stelle herzlich.

phthalein blieb. Durch Zusatz von 2-n. Salzsäure bis zur kongosauren Reaktion wurde die Benzoesäure in Freiheit gesetzt. Die Benzolschicht wurde abgetrennt und die wäßrige Lösung mehrmals ausgeäthert. Dann wurde die wäßrige Lösung in einen Destillierkolben gebracht, mit 50-proz. Kalilauge übersättigt und abdestilliert. Mit 10—20 ccm Destillat ging alles Triäthylendiamin über und wurde mit *n*-Salzsäure titriert. Bis zur Rotfärbung von Methylrot wurden 7.95 ccm Salzsäure verbraucht, bis zur Violettfärbung von Kongopapier weitere 7.5 ccm. Der Indicator wurde ausgeäthert und die Lösung eingedampft. Der kryst. Rückstand wurde mit 50-proz. Kalilauge versetzt und die kryst. Base durch wiederholtes Ausschütteln mit kleinen Äthermengen gelöst. Die über Kaliumhydroxyd getrocknete Ätherlösung wurde mit 2.5 *p*-Nitro-phenol versetzt: Gelbe Nadeln.

Triäthylendiamin-*p*-nitrophenolat: Aus siedendem absol. Alkohol derbe, gelbe Nadeln. Schmp. 183°. Schwer löslich in Chloroform und Äther, unlöslich in Petroläther.

Aus der Gefrierpunktserniedrigung Δ : 33.0° einer Lösung von 4.58 mg Sbst. in 38.40 mg Campher (Rast) findet man ein Mol.-Gew. 144. Dies zeigt, daß das *p*-Nitrophenolat in der Campherlösung weitgehend dissoziiert ist. Das Mol.-Gew. der nicht dissoziierten Verbindung ist 390.39, bei vollständiger Dissoziation in 3 Moleküle müßte das Mol.-Gew. 130.13 gefunden werden.

4.632 mg Sbst.: 9.420 mg CO₂, 2.450 mg H₂O.

C₁₈H₂₂O₆N₄ (390.39). Ber. C 55.36, H 5.68. Gef. C 55.48, H 5.92.

Triäthylendiamin-Base: Das gereinigte *p*-Nitro-phenolat wurde durch Zusatz von Salzsäure zerlegt. Nach dem vollständigen Ausäthern des Nitrophenols wurde die Base durch Zusatz von 50-proz. Kalilauge in Freiheit gesetzt und in Ätherlösung gebracht. Nach dem Trocknen über Kaliumhydroxyd wurde die Ätherlösung eingedampft. Ein Teil der Base verflüchtigte sich mit den Ätherdämpfen und konnte aus dem Destillat durch Bildung eines geeigneten Salzes wiedergewonnen werden. Durch Vorschalten von mit Ätzkali gefüllten Trockenrohren wurde für möglichsten Ausschluß von Luftfeuchtigkeit und Kohlensäure gesorgt. Der Ätherrückstand bestand aus derben Krystallen, die aber noch unscharf bei 110—130° schmolzen. Um Äther, Wasser und Kohlensäure vollständig zu entfernen, wurde die Substanz in einem Kugelrohr, das mit einem Ätzkali-Trockenrohr verschlossen wurde, im Luftbad längere Zeit auf 150° erhitzt, zum Schluß einige Sekunden bei 12 mm. Dadurch wurde der Äther vollständig entfernt. Allerdings sublimierte auch ein Teil der Base. Nun wurden einige Stückchen Natrium zu der Substanz gegeben, das Kugelrohr auf 0.1 mm evakuiert und zugeschmolzen. Das Rohr wurde im Trockenschrank 2 Stdn. auf 160—170°, also über den Schmelzpunkt der Base erhitzt. Durch Kühlung des oberen Rohrteiles wurde die Verbindung an der gekühlten Stelle in derben Krystallen erhalten. Für die Schmelzpunktsbestimmung wurde die Base in gleicher Weise mit Natrium getrocknet und direkt in die Schmelzpunktskapillare sublimiert. Die reinsten Präparate schmolzen bei 158—160° im Vakuumröhrchen.

27.59 mg Sbst.: 64.95 mg CO₂, 27.22 mg H₂O. — 2.92 mg Sbst. in 57.1 mg Campher: Δ = 16.5°. — 4.53 mg Sbst. in 107.10 mg Exalton: Δ = 8.0°. — Dampfdichte-Bestimmung nach Bleier und Kohn: 4.96, 6.22 mg Sbst. gaben in Xyloldampf bei einem Anfangsdruck von 13 mm vergast eine Druckerhöhung von 48 bzw. 58 mm Paraffinöl. Die Apparaturkonstante für Xylol war 962.

0.1409 g Sbst.: 12.5 ccm n_{10} -Salzsäure (Indicator Methylrot) und weitere 12.5 ccm n_{10} -Salzsäure (Indicator Kongorot).

$C_6H_{12}N_2$. Ber. C 64.24, H 10.78, N 24.98, Mol.-Gew. 112.17.

Gef. „ 64.24, „ 11.04, „ 24.86, „ 124.0, 112.6, 99.4, 101.0.

0.05 g Platinoyd wurden in 20 ccm Wasser und 1 ccm n_{10} -Salzsäure aushydriert. Nach Zusatz der Lösung von 0.14 g Triäthylendiamin in 30 ccm n_{10} -Salzsäure wurde bei 30° in 24 Stdn. kein Wasserstoff aufgenommen.

20 mg Base wurden in 2.0 ccm konz. Schwefelsäure gelöst und 1½ Stdn. auf 100° erhitzt. Nach Zugabe von 10 ccm Wasser und 10 ccm 50-proz. Kalilauge wurde die mit Wasserdampf flüchtige Base destilliert. Das Destillat wurde mit Kaliumhydroxyd gesättigt und ausgeäthert. Zur Ätherlösung wurden 0.05 g *p*-Nitrophenol gegeben. Nach dem Eindampfen der Ätherlösung blieben gelbe Krystalle, die mit Äther und Petroläther gewaschen wurden. Schmp. 182°, Mischschmp. mit dem *p*-Nitrophenolat des Triäthylendiamins 182°.

24 mg Base wurden mit 2.0 ccm Salpetersäure (*d* 1.4) 1½ Stdn. auf 100° erhitzt. Bei der wie oben beschrieben vorgenommenen Aufarbeitung wurde unverändertes Triäthylendiamin als *p*-Nitrophenolat isoliert.

Triäthylendiamin-hydrochlorid: 0.2 g Triäthylendiamin wurden in Alkohol gelöst und mit alkohol. Salzsäure angesäuert. Die Krystalle wurden abgesaugt, in wenig Wasser gelöst und mit absol. Alkohol gefällt. Bis 280° noch nicht geschmolzen.

7.565 mg Sbst. (bei 100° im Vak. getrockn.): 10.690 mg CO₂, 5.150 mg H₂O.

$C_6H_{12}N_2 \cdot 2HCl$ (185.10). Ber. C 38.93, H 7.62. Gef. C 38.56, H 7.62.

Saures Oxalat des Triäthylendiamins: 90 mg Triäthylendiamin und 220 mg kryst. Oxalsäure ($C_2H_2O_4 + 2H_2O$) wurden in 4 ccm 50-proz. Alkohol gelöst. Derbe, bis 2 cm lange Nadeln. Schwer löslich in absol. Alkohol. Beim Trocknen im Hochvakuum bei 80° etwas flüchtig. Schmp. im offenen Röhrchen bei raschem Erhitzen 287° unter Zersetzung.

5.167 mg Sbst.: 7.935 mg CO₂, 2.640 mg H₂O. — 3.130 mg Sbst.: 0.255 ccm N (23°, 760 mm).

$C_6H_{12}N_2 \cdot 2C_2H_2O_4$ (292.24). Ber. C 41.10, H 5.52, N 9.59. Gef. C 41.91, H 5.72, N 9.40.

Triäthylendiamin-phenolat: 0.1 g Triäthylendiamin wurde in Äther gelöst und mit einer ätherischen Lösung von 0.25 g Phenol versetzt. Das in Nadeln krystallisierte Salz wurde in heißem Äther gelöst und mit Petroläther gefällt. Schmp. 123°.

Triäthylendiamin-pikrat: Die eben kongosaure Hydrochlorid-Lösung aus 0.17 g Base wurde in 40 ccm n_{10} -Natriumpikrat gegossen. Das Pikrat wurde aus siedendem Wasser, in dem es sich schwer löst, umkrystallisiert. Lange, dunkelgelbe Nadeln. Bis 280° noch nicht geschmolzen.

6.226, 6.107 mg Sbst.: 8.690, 8.515 mg CO₂, 1.735, 1.720 mg H₂O. — 4.290 mg Sbst.: 0.733 ccm N (24°, 751 mm).

$C_6H_{12}N_2 \cdot 2C_8H_3O_7N_3$ (570.39). Ber. C 37.90, H 3.18, N 19.65.

Gef. „ 38.09, 38.05, „ 3.12, 3.15, „ 19.40.

Triäthylendiamin-styphnat: Durch Eingießen einer alkohol. Lösung der Base in eine alkohol. Lösung von Styphninsäure. Lange, gelbe Nadeln, die aus siedendem Wasser umkrystallisiert wurden. Zersetzung über 280° nach Bräunung.

Herstellung von Triäthylendiamin aus Monoäthanolamin und Diäthanolamin.

Eine Mischung von 12.2 g Äthanolamin und 21.0 g Diäthanolamin wurde mit 25-proz. Salzsäure vorsichtig neutralisiert und 8 Stdn. auf 220—230° erhitzt. Die dunkelbraune, zähe Schmelze wurde in heißem Wasser gelöst und von schwarzen, unlöslichen Harzen filtriert. Die Lösung reagierte lackmus-sauer, gegen Kongo neutral. Nach dem Zusatz von 40 g Natriumhydroxyd wurden die flüchtigen Basen mit Wasserdampf vollständig abdestilliert. Das Destillat, etwa 500 ccm, verbrauchte 179 ccm *n*-Salzsäure (Methylrot) und weitere 47.6 ccm *n*-Salzsäure (Kongopapier), zusammen also 226.6 ccm. Dies entspricht 55.6% der zur Reaktion verwendeten Basen.

Die salzsaure Lösung wurde eingengt und mit einer Lösung von 50 g Benzolsulfochlorid in 250 ccm Benzol versetzt. Unter Kühlung und Schütteln wurde in kleinen Anteilen verd. Natronlauge zugesetzt, bis die wäßrige Lösung bleibend alkalisch gegen Phenolphthalein reagierte. Hierauf wurde die Lösung durch Zusatz von verd. Salzsäure kongosauer gemacht. Feste Stoffe wurden abgesaugt. Nach dem Abtrennen der Benzolschicht wurde die wäßrige Lösung wiederholt ausgeäthert und endlich eingedampft. Der Rückstand, der die Hydrochloride der tertiären Basen enthielt, wurde nach Zusatz von Kalilauge destilliert. Die mit Wasserdampf flüchtigen Basen wurden in die Perchlorate verwandelt. Die Lösung wurde eingedampft und der Rückstand mit heißem Alkohol behandelt. Der in heißem Alkohol unlösliche Anteil entsprach in seinem Verhalten dem Triäthylendiamin-perchlorat. In der früher beschriebenen Weise wurde über die Base das *p*-Nitrophenolat hergestellt, das bei 182° schmolz. Der Mischschmelzpunkt mit dem auf anderem Wege hergestellten *p*-Nitrophenolat des Triäthylendiamins zeigte keine Erniedrigung. Ebenso erwies sich das aus der Base hergestellte Phenolat vom Schmp. 123° als identisch mit dem Phenolat des Triäthylendiamins.

Herstellung von Triäthylendiamin aus Ammoniak und Triäthanolamin.

30.0 g Triäthanolamin wurden mit 17 ccm Salzsäure (*d* 1.19) neutralisiert. Nach Zugabe von 11.0 g Ammoniumchlorid wurde die Mischung in einem Langhalskolben von 250 ccm Inhalt im Metallbad erhitzt. Die Krystalle gingen beim Erwärmen nach und nach in Lösung. Durch das Abdestillieren des Wassers schieden sich jedoch von 150° an erneut Krystalle ab, die erst bei 210—215° wieder flüssig wurden. Bei dieser Temperatur setzte auch eine starke Gasentwicklung ein, die nach 1 Stde. ziemlich beendigt war. Jetzt konnte die Schmelze weitere 6 Stdn. auf 220—230° erhitzt werden. Wie bei allen Versuchen beziehen sich die Temperaturangaben auf die Messung im Reaktionsgemisch.

Die dunkelbraune Schmelze wurde in siedendem Wasser gelöst, von schwarzen Harzen filtriert, mit 40 g Natriumhydroxyd versetzt und mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat roch stark nach Ammoniak. Zum Ansäuern wurden 160 ccm *n*-Salzsäure (Indicator Methylrot) und weitere 40 ccm (Indicator Kongorot) gebraucht. Die saure Lösung wurde auf dem Wasserbad eingengt und mit einer Lösung von 60 ccm Benzoylchlorid in 200 ccm Benzol versetzt. Unter Kühlung und Schütteln wurde verd. Natronlauge in

kleinen Anteilen zugesetzt, bis die Reaktion der wäßrigen Lösung dauernd alkalisch gegen Phenolphthalein blieb. Durch Zusatz von verd. Salzsäure wurde die Benzoesäure in Freiheit gesetzt und durch Schütteln in die Benzol-lösung übergeführt. Die salzsaure Lösung wurde wiederholt ausgeäthert, hierauf mit überschüssiger Natronlauge versetzt und destilliert. Mit den Wasserdämpfen ging eine flüchtige Base über, die durch Zusatz von 2.46 ccm etwa 60-proz. Perchlorsäure (d 1.54) neutralisiert wurde (Indicator Methylrot), bis zur kongosauren Reaktion aber noch weitere 1.38 ccm Perchlorsäure verbrauchte. Die Lösung der Perchlorate wurde eingedampft. Sie enthielt aber noch ein in Wasser schwer lösliches Perchlorat, das aus der gekühlten Lösung abgesaugt wurde. Aus der wäßrigen Lauge wurde nach Zusatz von Kalilauge die wasserdampflichtige Base übergetrieben. Das Destillat wurde mit Kaliumhydroxyd gesättigt und ausgeäthert. Durch Zugabe von 3.0 g *p*-Nitrophenol zur Ätherlösung wurde das krystallisierte *p*-Nitrophenolat des Triäthylendiamins abgeschieden, das filtriert und mit Äther und Petroläther gewaschen wurde. Die Verbindung schmolz bei 182° und wurde durch den Mischschmelzpunkt mit dem auf anderem Wege hergestellten *p*-Nitrophenolat des Triäthylendiamins identifiziert.

179. Horst Böhme und Harriet Fischer: Über die Einwirkung von Ozon auf Thioäther.

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 7. Oktober 1942.)

Ozon wird im chemischen Laboratorium fast ausschließlich zur Darstellung von Ozoniden verwandt, daneben auch gelegentlich als reines Oxydationsmittel. So hat man u. a. einzelne Alkohole zu Aldehyden, andere, sowie verschiedene Äther, Aldehyde, Ketone und Carbonsäuren zu Derivaten des Hydroperoxyds und Jodbenzol zu Jodosobenzol oxydiert¹⁾, ohne daß dieses Verfahren bisher aber weitergehendes Interesse beanspruchen kann. Auch die Einwirkung von Ozon auf schwefelhaltige Substanzen ist schon früher untersucht worden. Verschiedene anorganische Sulfide wurden bereits von Schönbein²⁾ durch Ozon in die entsprechenden Sulfate überführt, während Th. Weyl³⁾ Ozon auf einzelne organische Schwefelverbindungen einwirken ließ. Er stellte fest, daß mit Thiophen und Phenylsenföle keine Umsetzung eintrat, während bei der Einwirkung auf Kaliumrhodanid, Thioharnstoff und Diphenylthioharnstoff Schwefel abgespalten wurde, der z. Tl. weiter zu Schwefelsäure oxydiert wurde. Weitere Untersuchungen sind anscheinend bisher nicht durchgeführt worden, obgleich die Annahme relativ naheliegend scheint, daß man durch Einwirkung von Ozon auf Thioäther auf einfachste Weise zu Sulfoxyden oder Sulfonen gelangen kann.

Bei der Bearbeitung von Substanzen, die bei den in der Chemie der organischen Schwefelverbindungen üblichen Oxydationsmethoden (Kaliumpermanganat, Salpetersäure, Eisessig-Wasserstoffperoxyd) zersetzt werden, haben wir infolgedessen geprüft, ob sich Ozon zur Oxydation von Thioäthern

¹⁾ Vergl. E. Fonrobert in Houben, Methoden d. organ. Chemie, 3. Aufl., Leipzig 1930.

²⁾ Vergl. Gmelin, 6. Aufl., Heidelberg 1872.

³⁾ Chem.-Ztg. 25, 292 [1901].