

Zur Salzbildung von Derivaten des Tris-(β -hydroxyäthyl)-amins und des Tetrakis-(β -hydroxyäthyl)-ammoniumhydroxydes

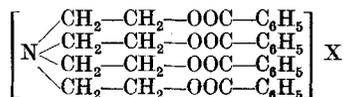
Von LEOPOLD WOLF und EGON UHLIG

Inhaltsübersicht

Ausgehend vom Tris-(β -hydroxyäthyl)-amin werden Tris- $[\beta$ -(p-nitrophenoxy)-äthyl]-amin und Tris- $[\beta$ -(p-aminophenoxy)-äthyl]-amin dargestellt und durch Umsetzung mit starken Säuren in die Salze übergeführt. Die Struktur der gelbgefärbten Produkte, die durch Anlagerung von Schwefelsäure an Tris- $[\beta$ -(p-nitrophenoxy)-äthyl]-amin entstehen, wird erörtert. Tetrakis-(β -phenylcarboxyl)-äthyl-ammoniumsalze zersetzen sich in alkalischen Wasser-Alkohol-Mischungen unter Verseifung und Umesterung.

Die Alkanolamine und ihre Derivate haben in den letzten Jahrzehnten große Bedeutung für die Industrie erlangt¹⁾. Darüber hinaus sind zahlreiche Arbeiten über das komplexchemische Verhalten dieser Verbindungen²⁾ und über ihre Verwendungsmöglichkeiten in der analytischen Chemie erschienen³⁾. Verhältnismäßig wenig Beachtung fand hingegen bisher die Salzbildung von Derivaten der Alkanolamine. Eine Reihe von Estern und Äthern wurde deshalb auf diese Eigenschaft hin untersucht. Im folgenden werden die an Tetrakis-(β -phenylcarboxy-äthyl)-ammoniumsalzen und an Salzen des Tris- $[\beta$ -(p-nitrophenoxy)-äthyl]-amins und des Tris- $[\beta$ -(p-aminophenoxy)-äthyl]-amins erhaltenen Ergebnisse mitgeteilt.

Tetrakis-(β -phenylcarboxy-äthyl)-ammoniumsalze



X: Anion einer einbasigen Säure

¹⁾ E. FISCHER, Triäthanolamin und andere Äthanolamine, ihre Eigenschaften und vielseitige Verwendung, 4. Aufl., Straßenbauverlagsgesellschaft Heidelberg 1953.

²⁾ W. HIEBER u. E. LEVY, Liebigs Ann. Chem. **500**, 14 (1932); Z. anorg. allg. Chem. **219**, 225 (1934); H. BRINTZINGER u. B. HESSE, Z. anorg. allg. Chem. **248**, 345, 351 (1941); L. WOLF u. W. FORBERG, Z. anorg. allg. Chem. **268**, 327 (1952); F. HEIN u. Mitarbeiter, Z. anorg. allg. Chem. **268**, 159 (1952); **269**, 67 (1952); **282**, 93 (1955).

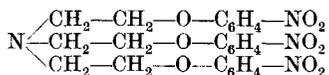
³⁾ E. JAFFE, Ann. Chim. applicata **22**, 737 (1932); E. RAYMOND, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **200**, 1850 (1935); E. NIGHTINGALE, Analytic. Chem. **31**, 146, 958 (1959).

Tetrakis-(β -phenylcarboxy-äthyl)-ammoniumbromid entsteht bei der Reaktion von Tetrakis-(β -hydroxyäthyl)-ammoniumbromid mit Benzoylchlorid in Gegenwart von Natronlauge. Zur Darstellung der Salze anderer starker Säuren kann man das Bromid in heißem Methanol mit einem großen Überschuß an Säure umsetzen.

Die Tetrakis-(β -phenylcarboxy-äthyl)-ammoniumsalze sind in Wasser nur sehr wenig löslich. Wegen der starken Anhäufung von Phenylresten treten also die hydrophilen Eigenschaften des quarternären Ammoniumkations in den Hintergrund. Relativ gut lösen sich die Salze in heißem Methanol bzw. Äthanol (vgl. Tab. 1). Dabei sinkt die Löslichkeit vom Chlorid über das Bromid zum Jodid hin stark ab. Bei längerem Kochen wäßriger Aufschlämmungen von Tetrakis-(β -phenylcarboxyäthyl)-ammoniumsalzen tritt Verseifung ein.

Interessant ist weiterhin die Instabilität dieser Verbindungen in wäßrig-alkoholischen Lösungen gegenüber Alkalien. Versetzt man z. B. eine methylalkoholische Lösung des Bromids mit verdünnter Natronlauge oder mit Silberoxyd, so tritt sofort Umesterung und Verseifung unter Bildung von Benzoësäuremethylester, Benzoat- und Tetrakis-(β -hydroxyäthyl)-ammoniumionen ein⁴). Diese Reaktionen und auch die bereits erwähnte Verseifung der Salze durch heißes Wasser zeigen die große Empfindlichkeit des Tetrakis-(β -phenylcarboxy-äthyl)-ammoniums gegen die Anionen des betreffenden Lösungsmittels (OH^- , CH_3O^-). Das Esterkation verhält sich also analog dem Acetylcholin kation, welches in alkalischer Lösung ebenfalls rasch zerfällt⁵). Aus diesem Befund ist zu schließen, daß das Tetrakis-(β -phenylcarboxy-äthyl)-ammoniumhydroxyd nicht existenzfähig ist. Offensichtlich handelt es sich bei der früher⁶) beschriebenen Tetrabenzoylverbindung des Tetrakis-(β -hydroxyäthyl)-ammoniumhydroxyds nicht um das Hydroxyd selbst, sondern um ein Salz desselben.

Tris- $[\beta$ -(p-nitrophenoxy)-äthyl]-amin und seine Salze



Dieses Amin entsteht bei der Umsetzung von Tris-(β -chloräthyl)-amin mit Kalium-p-nitrophenolat in Cyclopentanon. Zur Gewinnung von Salzen wird die Base in heißem Methanol gelöst und mit konzentrierter Säure im Überschuß versetzt. Das Tris- $[\beta$ -(p-nitrophenoxy)-äthyl]-

⁴) Über den Verlauf dieser Zersetzungsreaktion wird später berichtet.

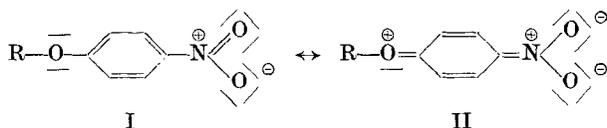
⁵) E. u. M. KAHANE, Bull. Soc. chim. France Mém. 1948, 1211.

⁶) IG Farbenindustrie, Engl. Pat. 448251, ref. Chem. Zbl. 1936, II, 1618.

amin ist, wie die Anhäufung von aromatischen Resten und Nitrogruppen erwarten läßt, eine sehr schwache Base. Seine Salze zerfallen beim Aufkochen in Wasser oder Wasser-Alkohol-Mischungen quantitativ.

Besonders interessant ist das Verhalten des Tris- $[\beta$ -(*p*-nitrophenoxy)-äthyl]-amins gegen Schwefelsäure. So kristallisiert aus alkoholischen Lösungen von relativ geringem Schwefelsäuregehalt eine Verbindung mit dem Molverhältnis Amin zu Schwefelsäure gleich 1:1, höchstwahrscheinlich ein Hydrogen-Sulfat. Wird jedoch der Schwefelsäuregehalt der Lösung erhöht, dann fallen farblose Nadeln aus, die beim Trocknen über Schwefelsäure im Exsikkator allmählich eine gelbe Farbe annehmen. Die Analyse von 5 Tage lang getrockneten Proben ergab ein Molverhältnis Amin zu Schwefelsäure wie 1:2,4. Bei noch längerem Trocknen trat allmählich Zersetzung ein. An der Luft verschwand die gelbe Farbe wieder, kehrte aber beim Trocknen zurück. Die Verbindung schwärzte sich beim Erhitzen auf 120–130° oberflächlich und schmolz unscharf bei 135–140°.

Eine genaue Entscheidung darüber, ob der gelbe Körper eine definierte chemische Verbindung ist oder ob ein Teil der Schwefelsäure nur adsorptiv festgehalten wird, muß weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben. Die gelbe Farbe, die übrigens auch Lösungen des Amins in konzentrierter Schwefelsäure zeigen, deutet auf eine Wechselwirkung der Nitrophenoläthergruppierung des Tris- $[\beta$ -(*p*-nitrophenoxy)-äthyl]-amins mit Schwefelsäure hin. Wir sehen diese in einer Einwirkung der Wasserstoffionen der Säure auf die Sauerstoffatome der Nitrogruppen. Dadurch wird

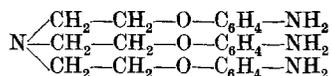


das statistische Gewicht der polaren, chinoiden Grenzstruktur II, die eine gegenüber der benzoiden Grenzstruktur I erhöhte negative Aufladung der Sauerstoffatome der Nitrogruppen aufweist, erhöht. Nach G. KORTÜM⁷⁾ ist unter diesen Bedingungen eine bathochrome Verschiebung der Absorptionsbanden zu erwarten. Vielleicht werden darüber hinaus auch die Anionen der Schwefelsäure als Elektronendonatoren wirksam und tragen zur Ausbildung von Resonanzkomplexen bei, wie sie G. BRIEGLEB und G. ANGERER⁸⁾ für die alkoholischen Lösungen von Nitrophenolatanionen diskutieren.

⁷⁾ G. KORTÜM, Z. physik. Chem. **B** 42, 39 (1939); Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 409 (1941).

⁸⁾ G. BRIEGLEB u. G. ANGERER, Angew. Chem. **64**, 685 (1952).

Tris- $[\beta$ -(p-aminophenoxy)-äthyl]-amin und seine Salze



Diese Verbindung entsteht aus der entsprechenden Nitroverbindung bei der Hydrierung mit RANEY-Nickel oder durch Reduktion der Nitroverbindung mit Zinn-II-chlorid und Salzsäure. Sie löst sich leicht in verdünnten Säuren. Dabei entstehen Salze, die pro Mol Amin 4 Äquivalente Säuren enthalten. Die Darstellung eines Salzes mit einem Äquivalent Salzsäure pro Mol Amin gelang nicht, vielmehr fiel beim Einengen einer wäßrig-alkoholischen Lösung von Amin und Salzsäure im Molverhältnis 1:1 ein Gemisch von freiem Amin und Tetrahydrochlorid an. Der basische Charakter des Stickstoffatoms vom Triäthanolaminrest ist offensichtlich durch die aromatischen Reste im Molekül abgeschwächt, so daß kein wesentlicher Basizitätsunterschied zu den Stickstoffatomen in den direkt an den aromatischen Kernen stehenden Aminogruppen mehr vorhanden ist. Von den Salzen des Tris- $[\beta$ -(p-aminophenoxy)-äthyl]-amins mit Halogenwasserstoffsäuren ist das Jodid in Alkohol am besten löslich, das Chlorid am wenigsten.

Experimenteller Teil

Tetrakis- β -(phenylcarboxy)-äthyl-ammoniumbromid

20 g β -Bromäthylalkohol werden 2 Stunden lang mit 50 g Triäthanolamin auf 65°–70° erhitzt. Nach dem Erkalten neutralisiert man die Reaktionsmischung unter Kühlung mit Eis durch Zugabe von 48proz. Bromwasserstoffsäure und extrahiert den entstandenen Kristallbrei mehrmals mit Methanol. Als Rückstand verbleibt Triäthanolaminhydrobromid, der Methanolauszug enthält Tetrakis-(β -hydroxyäthyl)-ammoniumbromid. Er wird im Vakuum ziemlich weit eingedampft, zuletzt unter geringem Erwärmen. Das zurückbleibende Öl versetzt man mit einer Lösung von 30 g Natriumhydroxyd in 400 cm³ Wasser und tropft anschließend bei 35–40° 85 g Benzoylchlorid ein. Es fällt sofort eine weiße kristalline Masse aus. Sie wird zerkleinert, mit Sodalösung behandelt und zuletzt mit Äther ausgeschüttelt. Das so gewonnene rohe Tetrakis- β -(phenylcarboxy)-äthyl-ammoniumbromid muß zur Reinigung aus bromwasserstoffhaltigem Methanol mehrmals umkristallisiert werden.

Weitere Tetrakis-(β -phenylcarboxy-äthyl)-ammoniumsalze

Das Chlorid läßt sich in analoger Reaktion darstellen, nur wird anstelle des Brom-äthylalkohols Chloräthylalkohol verwandt. Da das Chlor in organischer Bindung weniger beweglich ist als das Brom, muß jedoch der Chloräthylalkohol mit Triäthanolamin 16 Stunden lang auf 100° erhitzt werden, um eine ausreichende Umsetzung zu erzielen.

Zur Darstellung des Jodids, Nitrats, Perchlorats, Hydrogensulfats und Pikrats löst man das Bromid oder Chlorid in heißem Methanol und versetzt die Lösung mit den entsprechenden Säuren in großem Überschuß.

Beim Abkühlen kristallisieren die zugehörigen Salze aus. Zu ihrer Reinigung ist mehrfache Umkristallisation aus Methanol bei Gegenwart von Säure erforderlich. Das Reineckat fällt beim Zutropfen von methanolischer Reineckesalzlösung zu einer heißen Lösung von Tetrakis-(β -phenylcarboxy-äthyl)-ammoniumchlorid im gleichen Lösungsmittel aus. Es wird zur Reinigung mehrmals mit Methanol ausgekocht. Wenn man eine Lösung des Reineckats in Aceton vorsichtig mit Wasser versetzt, dann kristallisiert es als Dihydrat.

Eigenschaften und Analysendaten der Tetrakis- β -(phenylcarboxy)-äthyl-ammoniumsalze sind in den Tab. 1 und 2 zusammengefaßt.

Das Hydrogensulfat wurde zur Analyse in 50proz. Methanol aufgelöst und mit 0,1 n Natronlauge gegen Methylrot titriert.

Einwaage	HSO_4^- -Ionen	
	ber.	gef.
426,9 mg	58,55 mg	58,25 mg
279,1 mg	38,28 mg	38,34 mg

Tabelle 1
Eigenschaften der Tetrakis-(β -phenylcarboxy-äthyl)-ammoniumsalze

	Fp.	Kristallform	Löslichkeit
Chlorid	191°	Rhomboeder	ll. siedendes Äthanol
Bromid	184—185°	Rhomboeder	l. siedendes Äthanol
Jodid	175°	Stäbchen	wl. siedendes Äthanol
Perchlorat	160°	Blättchen	ll. Aceton, wl. siedendes Äthanol
Nitrat	185° (Zers.)	Prismen	l. siedendes Äthanol
Reineckat	—	rote Prismen	l. Aceton
Reineckat · 2 H ₂ O	—	blaßrote Stäbchen	l. Aceton
Pikrat	151°	gelbe Spieße	l. Aceton, wl. siedendes Äthanol
Hydrogensulfat	98—105°	Nadeln	l. siedendes Äthanol

Tabelle 2.
Analysendaten der Tetrakis-(β -phenylcarboxy)-äthyl-ammoniumsalze

	C		H		Cr	
	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
Chlorid	66,92	66,97	5,62	5,40	—	—
Bromid	62,61	63,01	5,25	5,31	—	—
Jodid	58,62	58,83	4,92	4,76	—	—
Perchlorat	60,89	61,33	5,11	5,10	—	—
Nitrat	64,28	64,06	5,40	5,06	—	—
Reineckat	51,71	51,52	4,56	5,13	5,60	5,52
Reineckat · 2 H ₂ O	—	—	—	—	5,39	5,41
Pikrat	60,14	60,59	4,57	4,80	—	—

Tris- $[\beta$ -(p-nitrophenoxy)-äthyl]-amin

Rohes Tris-(β -chloräthyl)-aminhydrochlorid, dargestellt aus 20 g Tris-(β -hydroxy-äthyl)-aminhydrochlorid und 55 g SOCl_2 ⁹⁾, wird mit 200 g Cyclopentanon übergossen und weiter mit 100 g Kalium-p-nitrophenolat versetzt. Dann erhitzt man die Reaktionsmischung $1\frac{1}{2}$ Stunden auf 80–85° und kocht anschließend weitere $4\frac{1}{2}$ Stunden am Rückfluß. Es entsteht eine dunkelbraune von Kristallen durchsetzte Flüssigkeit. Beim Filtrieren bleibt ein dunkler Rückstand, der sich beim Waschen mit Cyclopentanon aufhellt. Filtrat und Waschflüssigkeit werden im Vakuum weitgehend eingedampft. Das zurückbleibende braune Öl scheidet beim Anrühren mit Äther einen festen Stoff ab, der nach zweimaliger Wiederholung der Ätherbehandlung nur noch schwach gelb gefärbt ist. Es wird noch mehrmals mit Wasser ausgewaschen, anschließend in möglichst wenig Aceton gelöst und mit Tierkohle aufgeköcht. Die filtrierte Lösung ergibt beim Eingießen in viel Methanol einen hellen kristallinen Niederschlag. Durch mehrfache Wiederholung dieser Operation erhält man das Tris- $[\beta$ -(p-nitrophenoxy)-äthyl]-amin in reiner Form. Es kristallisiert in langen, fast farblosen Nadeln, schmilzt bei 100,5° und löst sich in Aceton, Eisessig und Dioxan. In heißem Alkohol löst es sich relativ wenig, kann aber daraus umkristallisiert werden.

$\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_9$ 512,46 ber.: C 56,25; H 4,72; gef.: C 56,59; H 4,75.

Salze des Tris- $[\beta$ -(p-nitrophenoxy)-äthyl]-amins

Zur Darstellung dieser Verbindungen löst man das Amin in viel heißem Methanol und setzt konzentrierte Säure im Überschuß zu. Beim Stehen über Nacht im Eisschrank kristallisieren die Salze aus. Zur Reindarstellung ist zweimalige Umkristallisation aus Methanol bei Gegenwart von Säure erforderlich.

Zur Analyse der Salze desamins mit einfachen Mineralsäuren wurde die Tatsache ausgenutzt, daß die Salze beim Aufkochen in Wasser-Alkohol-Mischungen vollständig in Säure und Amin zerfallen. Die entstandene Säure wurde durch Titration mit 0,1 n Natronlauge gegen Methylrot bestimmt. Eigenschaften und Analysendaten der Salze sind in Tab. 3 zusammengefaßt.

Perchlorat, Pikrat und Reineckat lösen sich gut in Aceton.

Tabelle 3

	Fp.	Kristallform	Einwaage	Gehalt an Säure HX		
				ber.	gef.	
Chlorid	194°	Nadeln	241,8 mg	16,1 mg	16,0 mg	
Bromid	199°	Nadeln	262,4 mg	35,8 mg	35,6 mg	
Nitrat	125° (Zers.)	Rhomboeder	187,2 mg	20,5 mg	20,5 mg	
Perchlorat	200°	Nadeln	530,9 mg	87,0 mg	87,0 mg	
			C		H	
			ber.	gef.	ber.	gef.
Pikrat	164°	Stäbchen	48,59	48,70	3,66	4,23
Reineckat	156° (Zers.)	Büschel	40,42	40,08	3,76	3,79

⁹⁾ J. MASON u. D. GASH, J. Amer. chem. Soc. 60, 2816 (1938).

Verbindung aus 1 Mol Tris- $[\beta$ -(p-nitrophenoxy)-äthyl]-amin und 1 Mol Schwefelsäure

0,5 g des Amins werden mit 60 cm³ Methanol und 10 cm³ 24proz. Schwefelsäure versetzt. Beim Erwärmen geht das Amin vollständig in Lösung. Zur heißen Lösung gibt man langsam noch 16 cm³ 24proz. Schwefelsäure und 4 cm³ Wasser. Alsdann wird die Lösung ohne weiteres Erhitzen gerührt, bis sich Kristallkeime bilden; der beim Abkühlen gebildete kristalline Niederschlag wird abgeaugt, einmal mit Methanol gewaschen und im Exsikkator über Schwefelsäure getrocknet.

Die Analyse ergab einen Schwefelsäuregehalt der dem Hydrogensulfat entspricht.

Einwaage	Gehalt an Schwefelsäure	
	ber.	gef.
185,6 mg	29,8 mg	29,9 mg

Das Hydrogensulfat kristallisiert in Nadeln und ergibt oberhalb 80° ein zähes Öl, das bei 130° dünnflüssiger wird. Auch bei anderen Hydrogensalzen von Aminen wurden ähnliche Erscheinungen beobachtet.

Verbindung aus 1 Mol Tris- $[\beta$ -(p-nitrophenoxy)-äthyl]-amin und 2,4 Mol Schwefelsäure

20 cm³ konz. Schwefelsäure werden mit 26 cm³ Wasser verdünnt und 10 cm³ dieser Mischung in 60 cm³ siedendes Methanol gegossen, das 0,5 g Tris- $[\beta$ -(p-nitrophenoxy)-äthyl]-amin enthält. Das Amin geht dabei vollständig in Lösung. Dann wird der Rest der Schwefelsäure zugesetzt, die Beheizung entfernt und die Lösung solange gerührt, bis sich Kristallkeime bilden. Beim Abkühlen scheiden sich aus der Lösung farblose Kristallnadeln ab. Nach dem Abfiltrieren saugt man längere Zeit Luft durch die Kristallmasse. Beim Stehen im Exsikkator über konz. Schwefelsäure verfärben sich die Kristalle zunächst oberflächlich und nach mehreren Tagen wird die ganze Masse gelb. Die äußere Form der Kristalle ändert sich dabei nicht.

Zur Analyse wurden 5 Tage lang getrocknete Präparate im geschlossenen Gefäß gewogen, in einem Wasser-Alkohol-Gemisch zersetzt und dann mit 0,1 n Natronlauge titriert.

Einwaage	Verbrauch an	Molverhältnis Amin : Schwefelsäure
	0,1 n Natronlauge	
207,4 mg	13,30 cm ³	1 : 2,41
372,2 mg	23,99 cm ³	1 : 2,42
620,3 mg	38,80 cm ³	1 : 2,31

Tris- $[\beta$ -(p-aminophenoxy)-äthyl]-amin**1. Darstellung durch katalytische Hydrierung des Tris- $[\beta$ -(p-nitrophenoxy)-äthyl]-amins**

1 g der Nitroverbindung wird in eine Schüttelbirne gebracht, mit 50 cm³ Alkohol versetzt und nach Zusatz von 0,5 g RANEY-Nickel hydriert. Der Bodenkörper geht allmählich in Lösung, und die Wasserstoffaufnahme ist nach etwa 4 Stunden beendet, wenn die Temperatur 40–50° beträgt. Dann wird vom Katalysator abfiltriert und das Filtrat in Wasser eingegossen. Zunächst entsteht eine milchige Trübung. Nach einigem Stehen scheiden sich

jedoch aus der Emulsion farblose Kristalle ab. Zur Reinigung löst man in heißem Alkohol und versetzt die Lösung mit Wasser bis zur Trübung. Beim Erkalten kristallisiert dann das Amin aus.

2. Darstellung durch Reduktion mit Zinn-II-chlorid und Salzsäure

6 g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ werden in 7 g rauchende Salzsäure gegeben und die etwas trübe Lösung mit 7,3 cm³ Eisessig versetzt. Dann trägt man unter Schütteln 1 g der feinpulverisierten Nitroverbindung in Anteilen ein. Die Mischung wird nun etwa 10 Minuten zum Sieden erhitzt und der entstandene kristalline Niederschlag abfiltriert und mit 25proz. Salzsäure gewaschen. Der Niederschlag löst sich leicht in Wasser auf, bei Zusatz von Ammoniak scheidet sich das Amin daraus ab, zunächst in Form einer Emulsion. Es wird wie unter 1. beschrieben gereinigt. Eine geringe Färbung desamins kann durch Aufkochen der alkoholischen Lösung mit Tierkohle beseitigt werden.

Das nach 1. oder 2. erhaltene Amin schmilzt bei 117–118°. Es löst sich leicht in Aceton, Alkohol, Pyridin und verdünnter Salzsäure, schwieriger in Äther und Benzol, fast gar nicht in Wasser. Das Diazotierungsprodukt kuppelt mit 3 Mol β -Naphthol und liefert dabei einen hochroten Farbstoff. Auch mit Naphthionsäure entsteht ein Azofarbstoff, der in der Säureform tief rotviolett, in der Salzform orange gefärbt ist.

$\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_3$ 422,51 ber.: C 68,22; H 7,16; gef.: C 68,31; H 6,87.

Salze des Tris- $[\beta$ -(p-aminophenoxy)-äthyl]-amins Chlorid und Bromid

Das Amin wird in Methanol gelöst und in eine Lösung von Chlorwasserstoff in Methanol eingegossen. Nach kurzer Zeit setzt die Kristallisation ein. Sie wird durch Einleiten von Chlorwasserstoff vervollständigt. Dann filtriert man, wäscht mit chlorwasserstoffhaltigem Methanol und trocknet über Calciumchlorid. Das so erhaltene Salz zersetzt sich oberhalb 240°. Das Bromid erhält man in analoger Weise. Beide Salze lösen sich leicht in Wasser, weniger gut in Alkohol.

Perchlorat

0,3 g Amin werden in 10 cm³ Methanol gelöst und in eine Mischung von 3 cm³ Methanol und 5 cm³ 70proz. Perchlorsäure eingegossen. Aus der klaren Flüssigkeit kristallisiert das Salz bei langsamer Zugabe von 10 cm³ 70proz. Perchlorsäure. Nach der Filtration wird mit Äther gewaschen und über konz. Schwefelsäure getrocknet. Das Salz ist in Alkohol, Wasser und Aceton gut löslich.

Sulfat

Dieses Salz erhält man bei tropfenweisem Zusatz von Aceton zu einer Lösung desamins in verdünnter Schwefelsäure.

Eine Aufschlammung von Tris- $[\beta$ -(p-aminophenoxy)-äthyl]-amin in Wasser reagiert gegen Phenolphthalein nicht alkalisch. Die Zusammensetzung des Salzes konnte daher durch Titration mit 0,1 n Natronlauge bestimmt werden. Kristallform und Analysenwerte der Salze sind in Tab. 4 angegeben.

Tabelle 4

	Kristallform	Einwaage	Gehalt an Säure HX bzw. H ₂ Y	
			ber.	gef.
Chlorid	Rhomboeder	300,4 mg	77,2 mg	76,9 mg
Bromid	Rhomboeder	209,8 mg	91,0 mg	91,1 mg
Perchlorat	sechseckige Blättchen	245,1 mg	119,5 mg	120,5 mg
Sulfat	Nadeln	305,0 mg	96,7 mg	96,6 mg

*Leipzig, Institut für Anorganische Chemie der Karl-Marx-Universität u.
Jena, Institut für Anorganische Chemie der Friedrich-Schiller-Uni-
versität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 1. März 1961.