

Reduktion des Oxims.

1 M.M. Hydrochlorid in 25 ccm $n/_{25}$ -HCl nahm mit 100 mg Platinoxid sehr schnell 146 ccm Wasserstoff auf: 12 Äquival. Man ersetzte das Gas durch Kohlendioxyd und filtrierte nach Zugabe von 2 ccm Schwefliger Säure. Die farblose Lösung dunstete man im Vak.-Exsiccator ein, wobei sie sich grünlich färbte. Beim Verreiben des Rückstandes mit 0.8 ccm 2-*n*. HCl wurde dieser krystallin. Man löste ihn ebenso unter Einengen im Exsiccator um und brachte die flachen Nadeln mit der Mutterlauge unmittelbar auf Ton, wobei sie farblos zurückblieben.

Verlust bei 80°/Hochvak.: 9 %.

$C_{21}H_{26}O_4N_4$, 3 HClO₄ (699.5) (Oxydiamino-dihydro-*ps*-strychnin).

Ber. C 36.03, H 4.14, N 8.0. Gef. C 35.67, H 4.14 (M.), N 8.02 (M.).

Semicarbazon des Nitrochinons.

0.3 g Perchlorat in 10 ccm 0.5-*n*. HCl reagierten sofort mit 0.2 g Semicarbazidsalz (mit SO₂ nicht mehr violett). Auch nach kurzem Erwärmen auf 50° blieb eine gelbe Lösung, die bei 0° etwas Harz abschied, selbst nach der Behandlung mit Tierkohle. Man dampfte sie daher mit 4 ccm *n*-HClO₄ im Vak.-Kolben ein: Der Rückstand krystallisierte nun aus 10 ccm heißem Wasser in gelben 6-seitigen Tafelchen: 0.3 g. Man löste sie in 20 Tln. $n/_{2}$ -HClO₄ und machte die Lösung dann normal: 0.27 g chlorionen-freier Stoff.

Verlust bei 100°/15: 10.08 %.

$C_{22}H_{24}O_8N_6$, HClO₄ (600.5). Ber. N 14.0. Gef. N 13.8.

86. Carl Mannich und Otto Salzmann: Über Dimethylamino-pentane und Dimethylamino-trioxy-hexane.

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

(Eingegangen am 6. Februar 1939.)

Ketone reagieren nach Tollens mit Formaldehyd bei Gegenwart von Calciumhydroxyd in der Weise, daß die der Carbonylgruppe benachbarten Wasserstoffatome durch die Gruppe —CH₂OH ersetzt werden; bei Überschuß von Formaldehyd und langer Reaktionsdauer findet weiterhin Reduktion der Carbonylgruppe statt¹). Versuche, diese Reaktion auf Aminoketone zu übertragen, sind nur vereinzelt gemacht worden²). Das Ziel der vorliegenden Abhandlung war, die Tollenssche Reaktion auf β -Aminoketone anzuwenden, um auf diese Art Amino-oxyketone bzw. Amino-polyoxy-Verbindungen zu erhalten. Es schien zweckmäßig, ein Aminoketon mit tertiärem Stickstoff zu verwenden, um Komplikationen, die durch Reaktion des Formaldehyds mit einer primären oder sekundären Aminogruppe eintreten könnten, zu vermeiden. Für die Untersuchung wurde daher als Ausgangsmaterial das leicht zugängliche 1-Dimethylamino-butanon-(3)³) (I) verwendet. Eine wäßrige Lösung von Dimethylamino-butanon reagiert mit Formaldehyd, ohne daß Calcium-

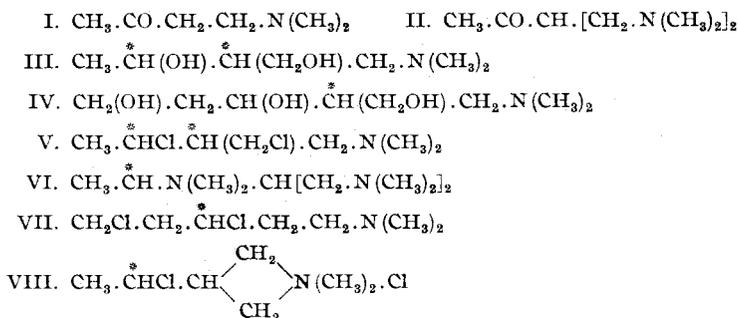
¹) Tollens, A. **265**, 316 [1891]; **276**, 58 [1893]; **289**, 35, 46 [1896].

²) Matsumura, Journ. Amer. chem. Soc. **53**, 1490 [1931]; **57**, 496 [1935].

³) Mannich, Arch. Pharmaz. **255**, 266 [1917].

hydroxyd hinzugefügt werden muß; die eigene alkalische Reaktion der Base ist hinreichend. Bei 0° wird im Laufe einiger Stunden ein Mol. Formaldehyd weitgehend, aber nicht völlig, gebunden. Aus dem Ansatz läßt sich ein Teil unverändertes Dimethylamino-butanon (I), ein Diamin⁴⁾ von der Struktur II und ein weiterer basischer Anteil isolieren. Das Auftreten des Diamins (II) beweist, daß das Dimethylamino-butanon zum Teil unter Abspaltung von Dimethylamin zerfallen ist; letzteres hat dann mit Formaldehyd und unverändertem Dimethylamino-butanon das Diamin II gebildet. Alle Bemühungen, den weiteren basischen Anteil aufzuklären, waren vergeblich, weil er entweder verharzte oder sich zersetzte. Es war zu vermuten, daß in diesem Anteil die gesuchten Dimethylamino-oxy-ketone vorlagen. Nun ist bekannt, daß 1.3-Amino-ketone empfindlich, 1.3-Amino-alkohole aber beständig sind. Man konnte daher damit rechnen, durch Reduktion der Ketogruppe zu haltbaren Substanzen zu gelangen, deren Studium einen Einblick in den Reaktionsverlauf ermöglichen konnte. Diese Erwartung hat sich bestätigt.

Wenn man eine Mischung aus Dimethylamino-butanon, Wasser und einem Mol. Formaldehyd nach einigen Stunden mit Salzsäure ansäuert und mit Natriumamalgam reduziert, so läßt sich ein Basengemisch isolieren, das durch fraktionierte Destillation getrennt werden kann. Zu etwa gleichen Teilen erhält man 1) 1-Dimethylamino-butanol-(3), $\text{CH}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$, 2) 1-Dimethylamino-2-[dimethylamino-methyl]-butanol-(3), $\text{CH}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH} \cdot [\text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$, 3) ein Gemisch von zwei diastereoisomeren flüssigen Dioxybasen; α - und β -Form des 1-Dimethylamino-2-oxymethyl-butanols-(3) (III), 4) ein hochsiedendes dickes Öl, welches eine Mischung von Dimethylamino-trioxy-hexanen sein dürfte. Eins von diesen, von der wahrscheinlichen Struktur IV, konnte hieraus als Jodmethylat abgetrennt werden.



Durch die Auffindung der beiden stereoisomeren Dioxy-basen III wird bewiesen, daß in dem Kondensationsprodukt das zugehörige Dimethylamino-oxyketon enthalten war. Bei der Reduktion liefert es nicht nur eine Glykolbase, sondern deren zwei, weil ein weiteres asymmetrisches Kohlenstoffatom entsteht. Es ist möglich, daß auch ein Dimethylamino-oxyketon der Struktur $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ in kleiner Menge auftritt; das zugehörige Reduktionsprodukt ist aber nicht aufgefunden worden.

⁴⁾ Mannich u. Curtaz, Arch. Pharmaz. 264, 749 [1926].

Die Trennung der beiden Dioxy-amine III ist schwierig. Das eine, welches wir die α -Form nennen, kann als bromwasserstoffsäures Salz des Bis-benzoesäure-esters abgeschieden werden; bei der Verseifung des Esters erhält man es rein. Die beiden Hydroxylgruppen können leicht durch Chlor ersetzt werden, wobei das Dichloramin V (α -Form) entsteht. Aus diesem erhält man mit Dimethylamin das Triamin VI, woraus die Stellung der Chloratome bzw. der Hydroxylgruppen sich ergibt. Über das Triamin VI s. die folgende Abhandlung.

Die β -Form des Dioxy-amins III ist nicht rein erhalten worden, wohl aber das entsprechende Dichlor-amin (V, β -Form). Letzteres liefert bei der Umsetzung mit Dimethylamin dasselbe Triamin VI wie die α -Form, woraus sich Strukturgleichheit ergibt. Beim Übergang der beiden Dichlorbasen V in das Triamin VI verschwindet ein asymmetrisches Kohlenstoffatom.

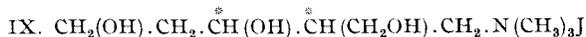
Die Strukturaufklärung der beiden isomeren Dioxybasen III ist noch auf andere Art angefaßt worden. Für die eine der daraus erhaltenen Dichlorbasen war die Strukturformel VII in Betracht zu ziehen. In beiden strukturisomeren Basen V und VII ist eines der Chloratome in 3-Stellung zum Stickstoff sekundär gebunden; dieses ist reaktionsträge⁵⁾. Das andere Chloratom befindet sich in beiden Fällen in primärer Bindung. Eine Base von der Struktur VII hätte leicht durch Ringschluß ein Piperidiniumsalz liefern müssen. Eine Base von der Formel V sollte hingegen ein Derivat des Trimethylen-imoniumchlorids (VIII) geben⁶⁾. Der Versuch hat gezeigt, daß beide Dichlorbasen dasselbe quartäre Chlorid (VIII) liefern; es kommt nur die Formel V in Frage, weil VII nicht in 2 stereoisomeren Formen auftreten kann. Überdies erweist sich das quartäre Chlorid als ein Trimethylen-imoniumsalz durch sein Verhalten bei der thermischen Zersetzung: unter Ringöffnung destillieren chlorhaltige Basen über, die sich als ein Gemisch der beiden Chlorbasen erweisen (V, α und β)⁶⁾. Hätte hingegen ein Piperidiniumsalz vorgelegen, so wäre bei der trocknen Destillation Zerfall in Methylchlorid und eine monochlorierte Piperidinbase erfolgt.

Die Fraktion, welche die Trioxy-basen enthält, gibt bei der Analyse Zahlen, die annähernd, aber nicht genau auf die Formel eines Dimethylamino-trioxy-hexans passen. Durch die Bestimmung des aktiven Wasserstoffs nach Tschugaeff-Zerewitinoff werden drei bewegliche Wasserstoffatome nachgewiesen. Bei der Acetylierung mit Essigsäure-anhydrid erhält man ein destillierbares Öl, dessen Acetylgehalt auf die Formel einer Triacetylverbindung stimmt. Sowohl bei der Trioxy-base selbst als auch bei der Acetylverbindung handelt es sich offenbar um ein Gemisch von isomeren Substanzen. Die Bemühungen um eine Trennung haben nur insofern zu einem Erfolg geführt, als man sowohl aus der Trioxy-base als aus der Acetylverbindung in einer Ausbeute von jeweils 30% einheitliche, kristallisierte Jodmethylate abscheiden kann. Sie stehen in einem genetischen Zusammenhang miteinander, weil durch vorsichtige Verseifung aus dem Jodmethylat der Acetylverbindung das Jodmethylat der nicht acetylierten Substanz erhalten wird.

⁵⁾ C. Mannich u. E. Margotte, B. **68**, 273 [1935].

⁶⁾ C. Mannich u. G. Baumgarten, B. **70**, 210 [1937].

Unter Berücksichtigung der Darstellungsweise kommen für die Struktur des kristallisierten Jodmethylats die Formeln IX und X in Betracht; die



in ihnen enthaltene sekundäre Alkoholgruppe ist durch Reduktion aus einer ursprünglich vorhandenen Ketogruppe entstanden, die primären Alkoholgruppen stammen aus dem in Reaktion getretenen Formaldehyd. Zu der Formel IX gehören 2 Diastereomere. Man erkennt leicht, daß wohl eine nach der Formel IX gebaute Substanz beim Abbau nach Hofmann normal Trimethylamin abspalten kann unter Bildung eines dreiwertigen ungesättigten Alkohols, nicht aber eine Substanz der Struktur X. Der Versuch hat gezeigt, daß tatsächlich glatt ein Mol. Trimethylamin frei wird, und daß als zweites Spaltprodukt eine hochsiedende, stickstofffreie, wasserlösliche, dicke, sehr hygroskopische Flüssigkeit auftritt, die sich gegen Kaliumpermanganat ungesättigt verhält. Das Jodmethylat ist somit eines der beiden der Formel IX entsprechenden Diastereomeren.

Beschreibung der Versuche.

Kondensation von 1-Dimethylamino-butanon-(3) mit Formaldehyd.

60 g Dimethylamino-butanon werden mit 100 g Wasser verdünnt und auf -10° abgekühlt. Man fügt innerhalb von 10 Min. 20 g 40-proz. Formaldehyd-Lösung zu, die auf -10° gekühlt ist. Dabei steigt die Temperatur wieder an; man hält sie zwischen -5° und 0° . Nach 15 Min. stellt man in Eis und läßt etwa 2 Stdn. bei 0° stehen; dann ist freier Formaldehyd nicht mehr nachweisbar (Anilinacetat). Man versetzt mit der gleichen Vorsicht wie beim erstenmal mit weiteren 20 g Formaldehyd-Lösung und läßt die Mischung wiederum in Eis stehen, bis der Formaldehyd fast verschwunden ist, was nach 5—6 Stdn. erreicht ist. Dann wird die gelbe Flüssigkeit mit 700 ccm Eiswasser verdünnt, unter starker Kühlung mit Salzsäure neutralisiert und sofort mit 5-proz. Natriumamalgam (aus 75 g Natrium) reduziert, wobei man stets salzsauer hält. (Bleibt der Ansatz vor der Reduktion länger stehen, so färbt er sich rotbraun, und die Ausbeuten werden erheblich schlechter.) Die filtrierte Flüssigkeit wird auf dem Wasserbad sehr weit eingeeengt, das abgeschiedene Kochsalz abgesaugt und 2-mal mit Alkohol ausgekocht. Der Alkoholrückstand wird mit der konzentrierten Lösung vereinigt und diese dann nochmals weitgehend eingeeengt. Durch Zugabe von 60-proz. Kalilauge und festem Ätzkali scheiden sich etwa 50 g basisches Öl ab, das in Äther aufgenommen wird. Durch 8-stdg. Perforation der alkalischen Mutterlauge mit Äther gewinnt man noch etwa 6 g Base. Das Basengemisch wird sorgfältig (Kolonnen) fraktioniert, wobei man die leicht siedenden Bestandteile bei etwa 50—60 mm abdestilliert. Man erhält schließlich ungefähr je 12 g folgender Fraktionen:

- | | |
|-----------------------------------|---|
| I. Sdp. ₁₂ 55—65°. | Dimethylamino-butanol. |
| II. Sdp. ₁₂ 85—100°. | 1-Dimethylamino-2-[dimethylamino-methyl]-butanol-(3). |
| III. Sdp. ₁₂ 130—145°. | Dioxy-basen. |
| IV. Sdp. ₁₂ 180—200°. | Trioxy-basen. |

α -Form des 1-Dimethylamino-2-oxymethyl-butanols-(3) (III).

10 g rohe Dioxybasen werden in 20 g Wasser gelöst und unter Kühlung mit 35 g Benzoylchlorid und 60 g 15-proz. Natronlauge benzoyliert. Die flüssige Benzoylverbindung wird in Benzol aufgenommen, sodann in das bromwasserstoffsaurer Salz übergeführt und dieses aus heißem Wasser krystallisiert. Die Ausbeute beträgt 80% und kann durch Nachbenzoylieren der eingengten Mutterlaugen auf 85% erhöht werden. Das Salz ist ein Gemisch; es wird in der 10-fachen Menge heißem Methanol gelöst, die zuerst anfallende Krystallisation abgetrennt und 3-mal aus der 100-fachen Menge Aceton, dann noch einmal aus Methanol umgelöst. Man erhält so 35% reines bromwasserstoffsaurer Salz der Dibenzoylverbindung (α -Form). Es besteht aus sehr feinen verfilzten Nadeln vom Schmp. 224°.

3.238 mg Sbst. : 6.835 mg CO₂, 1.740 mg H₂O. — 0.1898 g Sbst. : 4.40 ccm n_{D10} -AgNO₃ (Volhard).

C₂₁H₂₅O₄N, HBr (436.13). Ber. C 57.78, H 6.01, Br 18.31. Gef. C 57.6, H 6.0, Br 18.5.

Nach Verseifung des Esters läßt sich die Dioxybase aus ihrer konzentrierten, mit viel festem Kali versetzten wäßrigen Lösung durch gründliches Ausäthern extrahieren. Sdp.₁₂ 133—135°. Das bromwasserstoffsaurer Salz (aus Isopropylalkohol) besteht aus länglichen Blättchen vom Schmp. 113°. Das Jodmethylat krystallisiert aus absol. Alkohol in derben Rhomben vom Schmp. 115°. Die Dioxybase kann mit Jodwasserstoffsäure (250°, 6 Stdn.) nicht zu einem sauerstofffreien Amin reduziert werden; es erfolgt Abspaltung von Dimethylamin, daneben tritt ein leichtflüchtiges, nach Petroleum riechendes Öl auf.

 α -Form des 1-Dimethylamino-2-chlormethyl-3-chlor-butans (V).

Eine Mischung von 1 g Dioxy-base (III, α -Form) und 5 ccm Chloroform wird unter Eiskühlung mit 3.5 g Thionylchlorid versetzt und das Gemisch 2 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Entfernen von Chloroform und Thionylchlorid im Vak. wird der Salzurückstand aus Essigester, dann aus Isopropylalkohol umgelöst. Man erhält feine Nadeln vom Schmp. 165°. Ausbeute fast quantitativ.

0.1271 g Sbst. : 5.82 ccm n_{D10} -AgNO₃. — 0.1057 g Sbst. : 0.2062 g AgCl (Carius). C₇H₁₆NCl₃ (220.50). Ber. Cl 48.24, Cl' 16.08. Gef. Cl 48.3, Cl' 16.2.

Die unter Eiskühlung durch Kalilauge abgeschiedene freie Dichlorbase siedet bei 80°/12 mm; die Destillation muß sofort und rasch erfolgen. Die Base liefert ein schönes bromwasserstoffsaurer Salz, das aus Aceton in feinen, langen Nadeln krystallisiert. Schmp. 164°.

Wenn man das salzsaure Salz (Schmp. 165°) mit der 6-fachen Menge 30-proz. Dimethylaminlösung und etwas Kupferbronze 6 Stdn. auf 160° erhitzt, so erhält man quantitativ das Triamin VI vom Sdp.₁₂ 91°, das durch sein Dihydrojodid und sein Trinitrat weiter charakterisiert wird.

 β -Form des 1-Dimethylamino-2-oxymethyl-butanols-(3) (III).

Die Mutterlaugen vom bromwasserstoffsaurer Salz des Dibenzoats der α -Form enthalten ein Gemisch aus α - und β -Form. Das durch Verseifung daraus gewonnene Gemisch der Dioxybasen (Sdp.₁₂ 136—140°) ließ sich nicht trennen; es ist aber an der β -Form soweit angereichert, daß man deren

Jodmethylat abscheiden kann: 1 g Basengemisch wird in 4 ccm Äther gelöst und mit Methyljodid versetzt. Das Jodmethylat scheidet sich schmierig ab, wird aber durch mehrmaliges Umfällen der alkoholischen Lösung mit Äther fest. Es krystallisiert aus Alkohol in länglichen, zugespitzten Prismen. Schmp. 140°. Ausb. etwa 60% d. Theorie.

4.713 mg Sbst.: 5.735 mg CO₂, 2.990 mg H₂O.

C₈H₂₀O₂NJ (289.09). Ber. C 33.21, H 6.97. Gef. C 33.2, H 7.1.

β-Form des 1-Dimethylamino-2-chlormethyl-3-chlor-butans (V).

9 g des Gemisches der Dioxy-basen, das an β-Form möglichst angereichert ist, werden in 45 ccm Chloroform gelöst, unter Eiskühlung allmählich mit 32 g Thionylchlorid versetzt und 2 Stdn. auf dem Wasserbad gekocht. Chloroform und überschüss. Thionylchlorid werden bei vermindertem Druck abgedampft, der Salzurückstand getrocknet und in 100 ccm heißem Essigester gelöst. Beim Erkalten krystallisieren 11 g in langen Nadeln aus. Durch wiederholtes Umlösen aus Essigester erhält man etwa 3 g salzsaures Salz der α-Form der Dichlorbase. Aus den Mutterlaugen lassen sich etwa 7 g Salz isolieren, das keinen ganz scharfen Schmelzpunkt zeigt (129—131°), jedoch im wesentlichen das salzsaure Salz der β-Form der Dichlorbase darstellen dürfte.

3.608 mg Sbst.: 5.065 mg CO₂, 2.310 mg H₂O.

C₇H₁₆NCl₃ (220.54). Ber. C 38.10, H 7.31. Gef. C 38.3, H 7.2.

Die aus dem Salz abgeschiedene Base siedet unter 11 mm bei 78°. Sie liefert mit Bromwasserstoffsäure ein in langen Nadeln krystallisierendes Salz, das nach mehrmaligem Umlösen aus Aceton bei 148—149° schmilzt und als reine β-Form angesehen werden darf. Die Umsetzung der Dichlorbase mit Dimethylamin, die in gleicher Weise geschah wie bei der α-Form beschrieben, führt zu demselben Triamin VI.

Dimethyl-[β-1-chloräthyl-trimethylen]-ammoniumchlorid (VIII).

1) Aus der α-Form: 1.2 g freie Dichlorbase werden zu einer Lösung von 2 g Natriumjodid in 20 g Aceton hinzugegeben. Das sich bald trübende Gemisch wird 8 Tage bei Zimmertemperatur beiseitegestellt. Dann wird das Aceton abgedunstet, der hygroskopische Rückstand in Wasser aufgenommen und mit AgCl geschüttelt. Das jodfreie Filtrat wird im Vak. eingedampft, der Rückstand 2-mal mit je 5 ccm absol. Alkohol ausgekocht und der Alkohol verdampft. Es hinterbleibt das salzsaure Salz der quartären Base als stark hygroskopischer Rückstand, der bei längerem Stehenlassen im Vakuumexsiccator in kleinen weißen Nadeln krystallisiert. Beim Versetzen der wäßrigen Lösung mit Goldchloridlösung fällt ein gelber Niederschlag, der aus etwa 30 Teilen Alkohol umkrystallisiert wird. Das Goldsalz bildet sehr lange, gelbe, prismatische Nadeln vom Schmp. 133°.

4.370 mg Sbst.: 2.750 mg CO₂, 1.320 mg H₂O. — 5.440 mg Sbst.: 2.186 mg Au.

C₇H₁₆NCl, AuCl₄ (487.61). Ber. C 17.23, H 3.10, Au 40.45. Gef. C 17.2, H 3.4, Au 40.2.

2) Aus der β-Form: Aus 5 g salzsaurem Salz der β-Form der Dichlorbase (Schmp. 130°) wird unter Eiskühlung mit Kalilauge und Äther die freie Base isoliert, die sich allmählich zu trüben beginnt. Nach 14-tägigem Erwärmen auf 50° ist ein krystallinisches, stark hygroskopisches Chlorid entstanden, welches dasselbe Goldsalz liefert wie die nach 1) erhaltene Substanz.

1-Dimethylamino-2-chlormethyl-3-chlorbutan (V. α - und β -Form) aus dem quartären Chlorid (VIII) durch Ringöffnung.

5 g Chlorid werden im Vak. vorsichtig erhitzt. Nachdem Spuren Wasser übergegangen sind, wird das Salz flüssig. Bei stärkerem Erwärmen gehen bei 78°/11 mm 4.5 g basisches Destillat über. Es wird mit konz. Bromwasserstoffsäure neutralisiert und das entstandene Salz durch wiederholte fraktionierte Krystallisation aus Aceton in einen hoch- und einen niedriger schmelzenden Anteil zerlegt. Die Salze schmelzen bei 164° bzw. 148—149° und sind mit den bromwasserstoffsäuren Salzen der α - bzw. β -Form der Dichlorbasen (V) identisch.

1-Dimethylamino-2-methylen-3-chlorbutan,
 $\text{CH}_3\text{.CHCl.C:}(\text{CH}_2)\text{.CH}_2\text{.N}(\text{CH}_3)_2$.

Eine Lösung von 2.8 g quartärem Chlorid VIII wird durch Schütteln mit Silberoxyd von Cl⁻ befreit. Das Filtrat wird bei vermindertem Druck eingedampft; der Rückstand liefert bei stärkerem Erhitzen eine wasserunlösliche Base, die bei 86°/46 mm siedet. Sie gibt mit Salzsäure ein in langen Nadeln krystallisierendes Salz, das sich aus Aceton umlösen läßt. Schmp. 179°. Die wäßrige Lösung des Salzes entfärbt Kaliumpermanganatlösung und Bromwasser.

0.1060 g Sbst.: 5.80 ccm n_{10}^2 -AgNO₃. — 0.1021 g Sbst.: 0.1603 g AgCl (Carius).
 $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{NCl, HCl (184.04). Ber. Cl}^-\text{ 19.27, Cl 38.53. Gef. Cl}^-\text{ 19.4, Cl 38.8.}$

[2-Oxymethyl-3.5-dioxy-amyl]-trimethyl-ammoniumjodid (IX).

2 g Trioxy-basen-Gemisch (Sdp.₁₂ 183—184°) werden in 6 ccm Äther gelöst und mit Methyljodid versetzt. Nach 2 Tgn. hat sich ein schmieriges Reaktionsprodukt abgeschieden, das sich in Alkohol löst und mit Äther wieder ausgefällt werden kann. Durch wiederholtes Umfällen in stark verdünnter Lösung scheidet sich schließlich ein Teil des Jodmethylates fest ab. Die krystallisierten Anteile werden aus absol. Alkohol umgelöst. Derbe, rhombische Krystalle vom Schmp. 114°. Ausb. etwa 30% d. Theorie.

4.893 mg Sbst.: 6.130 mg CO₂, 3.050 mg H₂O. — 0.1240 g Sbst.: 3.91 ccm n_{10}^2 -AgNO₃.
 $\text{C}_9\text{H}_{22}\text{O}_3\text{NJ (391.11). Ber. C 33.84, H 6.97, J 39.78. Gef. C 34.1, H 7.0, J 39.9.}$

Erhitzt man das Jodmethylat mit konz. Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 280°, so erhält man ein nach Petroleum riechendes Öl und Trimethylamin.

Acetylierung der Trioxy-basen.

5 g frisch destillierte Basen werden mit 20 g Essigsäure-anhydrid und 2 g geschmolzenem Natriumacetat 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wird mit einem geringen Überschuß Methanol versetzt und im Vak. eingedampft. Aus dem Rückstand lassen sich mit 50-proz. Kaliumcarbonatlösung die acetylierten Basen abscheiden, die gegen 185°/15 mm destillieren.

Abscheidung eines Jodmethylates: 0.6 g der acetylierten Basen werden in 2 ccm Äther gelöst und mit 1 g Methyljodid versetzt. Von der innerhalb von 12 Stdn. entstandenen geringen, meist schmierigen Fällung wird abgossen und erneut mit Methyljodid versetzt. Allmählich scheidet sich ein pulveriges Jodmethylat ab, das wiederholt aus Alkohol umgelöst wird. Ausb. etwa 30% d. Th. Kleine Blättchen vom Schmp. 173—174°.

3.556 mg Sbst.: 5.280 mg CO₂, 1.930 mg H₂O. — 14.840 mg Sbst.: 7.850 mg AgJ.
 $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}_6\text{NJ (445.16). Ber. C 40.44, H 6.34, J 28.51. Gef. C 40.5, H 6.1, J 28.6.}$