

gruppen bei sogenannten *gem.*-Dimethylverbindungen zeigen, dass die Tendenz zur Bildung echter Benzol-, Indol- oder Pyrazol-Derivate die Ursache zu den auffälligsten intramolekularen Atomverschiebungen, wie z. B. zum Platzwechsel von Alkylresten, werden kann.

Ich werde bemübt sein, auf synthetischem Wege einfache *p*-dihydrirte Benzolabkömmlinge mit der im Thebaïn vermuteten chinoïden Atomgruppierung zu gewinnen, da nur durch Heranziehung einfacher Vergleichsobjecte ein klarer Einblick in die Reactionen auf diesem schwierigen Gebiete gewonnen werden kann.

545. Ludwig Knorr: Synthetische Darstellung des Dimethylamino-äthyläthers.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 12. August 1904.)

Um die als Spaltungsproduct sowohl aus Methylmorphimethin als auch aus Thebaïnjodmethyle und Codeinonjodmethyle erhaltene Base $C_8H_{15}NO$ mit Sicherheit als den bis jetzt noch unbekannten Dimethylaminoäthyläther identificiren zu können, war es nöthig, die Base in durchsichtiger Weise synthetisch aufzubauen. Auf zwei Wegen liess sich dieses Ziel erreichen.

1. Synthese des Dimethylamino-äthyläthers aus Jodäther und Dimethylamin.

3 g Jodäther, dargestellt nach F. Baum stark¹⁾, wurden im Einschlussrohr mit 20 ccm 33-procentiger Dimethylaminlösung 3 Stunden auf 150° erhitzt. Der ölige Jodäther verschwand beim Erhitzen. Aus der Lösung konnten 0.5 g Dimethylaminoäthyläther vom Sdp. 119—124° isolirt werden. Die Base wurde durch längeres Kochen über Baryt unter Rückfluss von den letzten Spuren Wasser und Dimethylamin befreit.

0.1535 g Sbst.: 0.3475 CO_2 , 0.1790 H_2O .

$C_8H_{15}NO$. Ber. C 61.53, H 12.84.

Gef. » 61.74, » 12.95.

Das Aurat der Base zeigte die gleiche Krystallform und denselben Schmp. 85—90° wie die aus Methylmorphimethin und Thebaïnjodmethyle gewonnenen Präparate.

¹⁾ Diese Berichte 7, 1173 [1874].

2. Synthese des Dimethylamino-äthyläthers aus Chloräthyl-dimethylamin und Natriumäthylat.

Salzaures Chloräthyldimethylamin wurde mit 2 Mol.-Gew. Natriumäthylat in absolut-alkoholischer Lösung einige Stunden auf 150—160° erhitzt. Aus dem mit Salzsäure angesäuerten Rohrinhalt wurden zuerst der Alkohol, dann nach dem Uebersättigen mit Alkali, die flüchtigen Basen abgetrieben und in vorgelegter Salzsäure aufgefangen. Der übergehende Dimethylaminoäthyläther erwies sich verunreinigt durch kleine Mengen von Tetramethyläthylendiamin und Aethanoldimethylamin, deren Entstehung aus dem Chloräthyldimethylamin von vornherein zu erwarten war (siehe die zweitfolgende Mittheilung, S. 3507).

Zur Abscheidung dieser Nebenprodukte diente die Unlöslichkeit des salzauren Tetramethyläthylendiamins in Alkohol und weiter der Umstand, dass das Aethanoldimethylamin mit Wasserdampf erheblich weniger flüchtig ist als sein Aether.

Die trocknen salzauren Salze wurden zunächst mit Alkohol ausgelaugt und die im löslichen Anteil enthaltenen Basen dann mehrmals aus verdünnter, schwach alkalischer Lösung abdestillirt. Dabei wurden immer nur die flüchtigsten Anteile aufgefangen und die Destillationen abgebrochen, sobald sich in dem übergehenden Destillat nur noch geringe Mengen Basen nachweisen liessen. Bei diesen mehrfach wiederholten Destillationen blieb das Hydramin der Hauptsache nach in den Destillationsrückständen.

Der so gereinigte Dimethylaminoäthyläther wurde schliesslich in derselben Weise isolirt, wie das in den vorhergehenden Mittheilungen bereits beschrieben worden ist.

Der Sdp. 120—121° bei 750 mm Druck und der Schmelzpunkt des Aurats (85—90°) erwiesen die Identität der Base mit den auf den anderen Wegen gewonnenen Präparaten.

Analyse der Base:

0.2074 g Sbst.: 0.4680 g CO₂, 0.2390 g H₂O. — 0.1148 g Sbst.: 11.4 ccm N (5°, 761 mm).

C₆H₁₅NO. Ber. C 61.53, H 12.84, N 11.97.

Gef. » 61.37, » 12.80, » 12.17.

Analyse des Aurats:

0.6425 g Sbst.: 0.2755 Au.

C₆H₁₅NO.HAuCl₄. Ber. Au 43,1. Gef. Au 42.88.

Meinem Assistenten, Hrn. Dr. Fecht sage ich auch an dieser Stelle für seine werthvolle Hülfe bei diesen Versuchen besten Dank.
