

Monobenzoyl-Derivat der Verbindung $C_{28}H_{21}ON$ (XII): 2.0 g Substanz werden mit 20 ccm 15-proz. Kalilauge und 2.0 g Benzoylchlorid bei Raum-Temperatur kurz geschüttelt. Nach 3-stdg. Stehen wird das Reaktionsprodukt abgesaugt, mit Wasser gewaschen, auf Ton getrocknet und aus Benzol und Alkohol gereinigt: farblose Kryställchen, die bei 225° sintern und bei 240° schmelzen.

0.1252 g Sbst.: 3883 g CO_2 , 0.0639 g H_2O . — 0.1503 g Sbst.: 4.15 ccm N (16⁰, 733 mm).

$C_{33}H_{25}O_2N$ (467.2). Ber. C 84.76, H 5.39, N 3.00. Gef. C 84.59, H 5.71, N 3.06.

304. Julius v. Braun und Karl Weissbach: Beiträge zur Kenntnis der sterischen Hinderung (VI. Mitteil.).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 3. September 1932.)

Die Untersuchung der Veränderung, welche Imidchloride nicht-aromatischer Säuren mehr oder weniger schnell erleiden, hat den einen von uns und W. Rudolph kürzlich¹⁾ veranlaßt, dieser Frage der Veränderung auch bei Verbindungen vom Typus (*o*) $X.C_6H_4.N:C(Cl).CH_3$ bzw. (*o*) $X.C_6H_4.N:C(Cl).CH_2.Cl$ nachzugehen; die Veränderung ist hier eine langsamere als bei nicht durch Substituenten X im aromatischen Kern in *o*-Stellung zu N beladenen Imidchloriden, und einer der für die Verlangsamung in Frage kommenden Faktoren dürfte sicher der sterische Einfluß von X sein, der sich bei den zwei Teilvergängen der Veränderung:

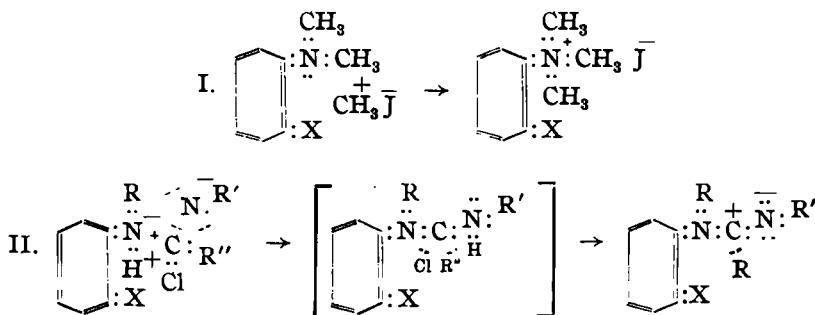
1. (*o*) $X.C_6H_4.N:C(Cl).CH_3 \rightarrow$ (*o*) $X.C_6H_4.NH.C(Cl):CH_2$
2. (*o*) $X.C_6H_4.NH.C(Cl):CH_2 + Cl.C(CH_3):N.C_6H_4.X(o) \rightarrow$
→ (*o*) $X.C_6H_4.N(CCl:CH_2).C(CH_3):N.C_6H_4.X(o)$

bemerkbar machen muß. Daraus, daß der Einfluß der Substituenten X ein quantitativ anderer als bei der Anlagerung von JCH_3 an tertiäre Amine (*o*) $X.C_6H_4.N(CH_3)_2$ ist, wurde geschlossen, daß zu den räumlichen, die Reaktionen beeinflussenden Faktoren noch chemische hinzutreten, die wir vom Standpunkt der Elektronen-Theorie zu erfassen versuchten.

Die Schwierigkeit, diese Einflüsse bei der Selbstveränderung der Imidchloride herauszuschälen, ist darin begründet, daß es sich eben um zwei Teilvergänge (1 und 2) handelt, und es war klar, daß man zu durchsichtigeren Ergebnissen gelangen müßte, wenn man eine Reaktion vom Charakter des Teilvergangens 2 für sich allein untersuchen würde. Es handelt sich also um die Frage des Studiums der Umsetzung *o*-substituierter sekundärer aromatischer Amine entweder mit Imidchloriden oder mit Säurechloriden. In beiden Fällen besteht die Umsetzung nach allem, was wir

¹⁾ B. 64, 2465 [1931].

wissen, primär in einer Anlagerung der sekundären Base an die C:O- oder C:N-Doppelbindung, und aus der Nebeneinanderstellung der zwei Reaktionen:



ist ersichtlich, daß sich X chemisch, je nach seinem Charakter, bei I und II verschieden äußern muß: während ein Substituent X von positivem Charakter, wie Methyl, bei I auf die Annäherung und Bindung von CH_3 mehr hindernd als ein Substituent von negativem Charakter, wie Halogen, wirken wird, wird, umgekehrt, bei II das sekundär an N gebundene H-Atom durch ein X von negativem Charakter mehr festgehalten und an der Anlagerung an ein Säurechlorid- oder -imidchlorid-Molekül behindert werden, als wenn X positiven Charakter besitzen wird.

Unter den Chloriden der aliphatischen und aromatischen Reihe fanden wir leider keine, die langsam genug reagieren, um für messende Versuche in Betracht zu kommen, und griffen daher zu den sich weniger energisch mit sekundären Basen umsetzenden Imidchloriden: von diesen kommen natürlich in Betracht nur diejenigen, die keine Selbstveränderung erleiden, d. h. solche, die sich von aromatischen oder tertiären aliphatischen Säuren ableiten. Nachdem uns Vorversuche gezeigt hatten, daß Abkömmlinge dieser letzteren (z. B. der Trichlor-essigsäure) zu wenig reaktionsfähig sind, blieben wir beim Benzanilid-imidchlorid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{.C(Cl)} : \text{N.C}_6\text{H}_5$, stehen und ergänzten die damit durchgeföhrten Versuche durch einige mit der p-Toluidverbindung $\text{C}_6\text{H}_5\text{.C(Cl)} : \text{N.C}_6\text{H}_4\text{.CH}_3$ ausgeführte Messungen.

In der folgenden Zusammenstellung finden sich in der zweiten und dritten Spalte die prozentualen Mengen, in welchen die in der ersten Spalte verzeichneten sekundären Basen in 120 Stdn. bei 25° mit 0,5 Mol. $\text{C}_6\text{H}_5\text{.C(Cl)} : \text{N.C}_6\text{H}_5$ bzw. $\text{C}_6\text{H}_5\text{.C(Cl)} : \text{N.C}_6\text{H}_4\text{.CH}_3$ in gleicher ätherischer Verdünnung nach der Gleichung:

2 Mol. Base + 1 Mol. Imidchlorid = 1 Mol. Amidin + 1 Mol. HCl-Base
 Amidine liefern; in der vierten und fünften — zum Vergleich — die der eingangs zitierten Arbeit entnommenen Mengen der Acetyl- und Chloracetyl-verbindungen der I entsprechenden primären Basen, die nach gleich langer Einwirkung von PCl_5 sich als Imidchloride weiter verändern, in der sechsten Spalte endlich die früher²⁾ ermittelten Mengen, in welchen sich an die I entsprechenden Dimethylbasen JCH_3 addiert.

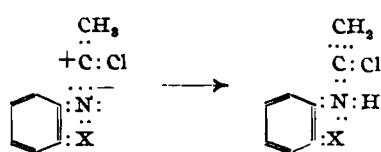
²⁾ B. 49, 1101 [1916].

I.	II. $C_6H_5 \cdot C(Cl) : N \cdot C_6H_5$	III. $C_6H_5 \cdot C(Cl) : N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$	IV. CH ₃ · CO-Derivate	V. Cl · CH ₃ · CO-Derivate	VI. JCH ₃ -Addition
x.	32.5	35	72	45	7.6
2.	16.4	—	—	—	—
3.	10	8.6	56	35	15.6
4.	3.75	—	—	—	—
5.	3.9	4.2	53	30	16
6.	13.9	14.6	100	—	100
7.	7.9	—	—	—	—

Überblickt man diese Zahlenreihen, dann fällt als erstes in die Augen, daß in II und III, unserer Erwartung zufolge, der Umsatz durch CH₃ mehr als durch Halogen gedämpft wird (Vergleich von I, 3 und 5, von 2 und 4); es ergibt sich also qualitativ eine Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Meßreihen IV und V³⁾, und eine Umkehrung der in VI verzeichneten Ergebnisse. Neben dieser allgemeinen Übereinstimmung finden sich aber auch Verschiedenheiten: 1. In IV, V und VI ist der Unterschied in dem Einfluß des Broms gegenüber dem des Chlors ein auffallend geringer, in II und III tritt er stark in die Erscheinung. 2. In II und III übt OCH₃ wohl einen geringeren Einfluß als Cl (und Br) aus, in IV und VI erscheint dessen Wirkung aber ganz ausgelöscht.

Was Punkt 1 betrifft, so läßt sich bezüglich der Diskrepanz zwischen II und III auf der einen und IV und V auf der anderen Seite nicht leicht etwas Sichereres sagen, weil die den Zahlen IV und V entsprechenden Umsetzungen zwei Teilvergängen entsprechen: es mag sein, daß der Einfluß

³⁾ Daß in IV und V der Unterschied zwischen den Zahlen für 1 und 3 geringer als in II und III ist, dürfte darauf beruhen, daß die für die Teilreaktion 1 charakteristische H-Verschiebung im Gegensatz zur Teilreaktion 2 durch ein negatives X mehr als durch ein positives gefördert wird.



des Teilverganges 1 der dominierende ist, und dann ist in der Tat zu erwarten, daß die Verschiebung des H nach dem N hin vom Brom und Chlor in ähnlichem Maße gefördert wird. Weniger verständlich erscheint dann allerdings, daß in VI Cl und Br dem im Vergleich zu H größervolumigen CH_3 gegenüber sich auch ähnlich äußern, daß hier der Unterschied zwischen 3 und 5 nicht etwas größer ist.

Bezüglich des Punktes 2 ist zu sagen, daß bei der Winkelstellung der O-Valenzen und dem negativen Charakter des O und positiven Charakter des CH_3 , der von OCH_3 ausgehende Einfluß ein vorwiegend räumlicher sein wird, OCH_3 wird die Angliederung von CH_3 an N (in VI) vielleicht nur wenig behindern, dann ist aber zu erwarten, daß II (bzw. III) und IV beide von OCH_3 und zwar stärker als VI beeinflußt werden. Weshalb der Einfluß in IV ausbleibt, ist zurzeit noch nicht zu sagen.

Daß rein räumliche Einflüsse bei II eine Rolle spielen, geht aus dem Vergleich von 1 und 2, 3 und 4, 6 und 7 hervor; daß daneben aber auch elektro-chemische ihre Hand im Spiele haben müssen, haben wir, in Ergänzung der den theoretischen Erwägungen entsprechenden Resultate bei den *o*-substituierten Aminen 1 und 4, durch die Untersuchung zweier metasubsti-tuierter sekundärer Basen zu erbringen versucht.

	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \cdot \text{C}(\text{Cl}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5^*$		$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \cdot \text{C}(\text{Cl}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5^*$	
8.		36.5		37
9.		19.2		29.4
10.				
11.				

Aus den Umsetzungszahlen ist deutlich zu ersehen, daß die schwach positive CH_3 -Gruppe, wenn man sie in 8 *meta*-ständig zu $\text{NH} \cdot \text{CH}_3$ einführt (10) die Umsetzungsfähigkeit nicht beeinflußt, daß dagegen das stark elektro-negative Chlor sich in 11 deutlich bemerkbar macht, wenn auch natürlich schwächer als in 3. Eine räumliche Wirkung kommt hier dem Chlor kaum zu, im Gegensatz zur Äthylgruppe in 9, die hier gegenüber 8 dasselbe Verhältnis schafft, wie es zwischen 2 und 1 zu Tage tritt.

Beschreibung der Versuche.

Die 11 für unsere Versuche dienenden sekundären Basen haben wir natürlich mit besonderer Sorgfalt gereinigt bzw. hergestellt. Für die Ge-winnung von 3, 10 und 11 gingen wir aus von den leicht in reinem Zustand erhältlichen dimethylierten Aminen, die uns in freundlicher Weise von der I.-G. Farbenindustrie, Werk Griesheim, überlassen wurden und entmethylierten sie nach der kürzlich von uns beschriebenen Methode⁵⁾ durch Kochen mit Hydro-zimtsäure; für 4, 5, 6 und 7 dienten uns als Ausgangsmaterial die entsprechenden primären Basen, die erst formyliert, dann methyliert bzw. äthyliert und schließlich verseift wurden.

⁴⁾ 24-stdg. Umsetzung mit 2 Mol. Base.

⁵⁾ B. 63, 489 [1930].

o-Chlor-*N*-dimethyl-anilin liefert nach dem Kochen mit der gleichen Gewichtsmenge Hydro-zimtsäure (Temperatur etwa 225°) und dem Abtrennen der alkali- und säure-löslichen Bestandteile aus dem resultierenden dunklen Öl, das Amid $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot Cl(o)$ in einer fast 40% d. Th. betragenden Ausbeute, wenn die Erhitzungsdauer 40 Stdn. betragen hat. Es siedet als schwach gelbes Öl unter 15 mm bei 230–232°.

0.1130 g Sbst.: 4.95 ccm N (19°, 758 mm).

$C_{16}H_{16}ONCl$. Ber. N 4.87. Gef. N 5.10.

Von konz. Salzsäure wird es bei 130° zu der ganz reinen *o*-Chlor-methyl-anilin-Base (Sdp.₁₄ 95°) verseift.

Das isomere, aus *m*-Chlor-*N*-dimethyl-anilin entstehende Hydro-zimtsäure-amid zeigt einen fast gleichen Sdp.₁₅ 239–241°:

0.1100 g Sbst.: 4.6 ccm N (17°, 759 mm).

$C_{16}H_{16}ONCl$. Ber. N 4.87. Gef. N 4.91.

während das aus Dimethyl-*m*-toluidin resultierende Methyl-*m*-tolyl-hydro-zimtsäure-amid schon bei 211–214° (15 mm) siedet:

0.1400 g Sbst.: 6.35 ccm N (18°, 759 mm).

$C_{17}H_{19}ON$. Ber. N 5.24. Gef. N 5.31.

Aus beiden erhielten wir die zugehörigen sekundären Basen beim Verseifen sofort absolut rein, so daß uns der Weg geeigneter erscheint, als die bisher übliche Monomethylierung und nachfolgende Nitrosierung der primären Basen.

Das *o*-Chlor-*N*-diäthyl-anilin wird durch organische Säuren zu langsam entalkyliert; während Suter und Dains die Monoäthylbase kürzlich⁶⁾ aus *o*-Chlor-anilin durch Umsetzung mit α -Brom-propionsäure zu *o*-Cl. $C_6H_4\cdot N\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$ und CO_2 -Abspaltung gewannen, gingen wir aus von der reinen Formylverbindung des *o*-Chlor-anilins, setzten sie in Alkohol mit 1 Mol. $NaOC_2H_5$ zur Na-Verbindung um, ließen bei gelinder Wärme C_2H_5Br 15 Stdn. einwirken, verseiften das in der üblichen Weise isolierte Reaktionsprodukt mit verd. H_2SO_4 und nitrosierten die freigemachte Base, die zu mindestens 50% aus *o*-Chlor-anilin zu bestehen schien. Das Nitroso-Derivat *o*-Cl. $C_6H_4\cdot N(C_2H_5)\cdot NO$, das sich unzersetzt destillieren ließ (Sdp.₁₄ 148–150°; ber. N 15.17, gef. N 14.7), gab bei der üblichen Behandlung mit konz. HCl und $SnCl_2$ die vollkommen reine Monoäthylbase vom Sdp.₁₄ 99°.

Sie ist charakterisiert durch ein in Äther ziemlich lösliches, sich nur in konz. Lösung in dunkelbraunen Kryställchen abscheidendes Pikrat vom Schmp. 124°.

In ganz ähnlicher Weise führten wir die Formylverbindung des *o*-Brom-anilins durch Behandlung mit Dimethylsulfat, Verseifung und Nitrosierung in das Nitrosamin⁷⁾ *o*-Br. $C_6H_4\cdot N(CH_3)\cdot NO$ über, das unter 14 mm unzersetzt bei 154–156° siedet (ber. N 13.03, gef. N 13.36) und mit HCl + $SnCl_2$ in das ganz reine *o*-Brom-methyl-anilin verwandelt wird (Sdp.₁₄ 117°, Pikrat: Schmp. 105°). Auch beim *o*-Anisidin konnten wir durch Verwendung von Dimethylsulfat an Stelle des bisher benutzten Jodmethyls die Ausbeute an reinem, krystallisiertem *N*-Methyl-*o*-anisidin nicht unwesentlich verbessern.

⁶⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 50, 2733 [1928].

⁷⁾ vergl. Votocek u. Lukes, Bull. Soc. chim. France [4] 35, 868 [1924].

Die Formylverbindung des o-Amino-diphenyläthers schmilzt nach dem Umkristallisieren aus verd. Alkohol bei 100° (ber. N 6.6, gef. N 6.8). Wir versetzten sie mit der Lösung von 1 Atom Na in CH_3OH , saugten den Methylalkohol im Vakuum so weit wie möglich ab, gaben Benzol und $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ zu, schüttelten erst in der Kälte, erwärmen dann kurz auf dem Wasserbade, saugten das Benzol im Vakuum ab, verseiften mit verd. H_2SO_4 und nitrosierten die gebildete, noch nicht ganz reine Base. Die unter 13 mm bei $198-200^{\circ}$ unzersetzt siedende Nitrosoverbindung führte dann glatt zum reinen sekundären Amin, das bei 170° unter 13 mm siedet, schnell erstarrt, bei 48° schmilzt und durch ein Chlorhydrat vom Schmp. 134° und ein Pikrat vom Schmp. 149° charakterisiert ist.

0.1189 g Sbst.: 0.3440 g CO_2 , 0.0697 g H_2O .

$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{ON}$. Ber. C 78.40, H 6.53. Gef. C 78.90, H 6.56.

Die Umsetzung der Basen I-II mit den Imidchloriden wurde so vorgenommen, daß wir 2 Mol. Base, 1 Mol. Imidchlorid und die 10-fache Gewichtsmenge des Imidchlorids an Äther im Thermostaten bei 25° miteinander reagieren ließen. Durch Vorversuche wurde für die Basen I-7 die Dauer von 120, für die Basen 8-II von 24 Stdn. als die geeignete ausprobiert. Dann wurden mit ätherischer Salzsäure aus den schon eine starke Chlorhydrat-Abscheidung aufweisenden Flüssigkeiten die Chlorhydrate der Ausgangsbasis und des gebildeten Amidins ausgefällt, abfiltriert, gut ausgewaschen und das in Freiheit gesetzte Gemenge der beiden N-Verbindungen durch fraktionierte Destillation getrennt: die um mehr als 100° höher siedenden Amidine ließen sich leicht mit recht einheitlichen Siedepunkten fassen, erwiesen sich aber überraschenderweise als nicht ganz rein. Es stellte sich allmählich heraus, daß durch die ätherische Salzsäure mit den Chlorhydraten fast stets kleine Mengen von Imidchloriden mitgefällt werden, die im weiteren Verlauf in Anilide übergehen und sich zu den Amidinen gesellen. Man muß daher diese letzteren noch einmal in verd. ätherischer Lösung durch die Chlorhydrate reinigen und erhält sie dann ganz einheitlich.

1. *N*-Methyl-o-tolyl-N'-phenyl-benzamidin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{.C}(:\text{N.C}_6\text{H}_5)\text{.N(CH}_3)$. $\text{C}_6\text{H}_4\text{.CH}_3(o)$. Aus 16.1 g Base erhalten: 13.0 g^{a)}. Sdp.₁₃ 226—223°, Schmp. 89° (ber. N 9.33, gef. N 9.43). Pikrat: Schmp. 179°.

1a. *N*-Methyl-o-tolyl-N'-p-tolyl-benzamidin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{.C}(:\text{N.C}_6\text{H}_4\text{.CH}_3(p))\text{.N(CH}_3)$. $\text{C}_6\text{H}_4\text{.CH}_3(o)$. Aus 14.2 g Base: 12.9 g. Sdp.₁₃ 237—239°, Schmp. 94° (ber. N 8.93, gef. N 9.14). Pikrat: Schmp. 128°.

2. *N*-Äthyl-o-tolyl-N'-phenyl-benzamidin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{.C}(:\text{N.C}_6\text{H}_5)\text{.N(C}_2\text{H}_5)\text{.C}_6\text{H}_4\text{.CH}_3(o)$. Aus 18 g Base: 6.9 g. Sdp.₁₄ 227—229°, Schmp. 76° (ber. N 8.93, gef. N 9.16). Pikrat: Schmp. 156°.

3. *N*-Methyl-[o-chlor-phenyl]-N'-phenyl-benzamidin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{.C}(:\text{N.C}_6\text{H}_5)\text{.N(CH}_3)\text{.C}_6\text{H}_4\text{.Cl}(o)$. Aus 18.8 g Base: 4.3 g. Sdp.₁₃ 228—230°. Krystallisiert sehr langsam und schmilzt dann bei 120° (ber. Cl 11.08, gef. Cl 10.89). Pikrat: Schmp. 175°.

3a. *N*-Methyl-[o-chlor-phenyl]-N'-p-tolyl-benzamidin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{.C}(:\text{N.C}_6\text{H}_5)\text{.CH}_3(p))\text{.N(CH}_3)\text{.C}_6\text{H}_4\text{.Cl}(o)$. Aus 16.6 g Base: 3.4 g. Sdp.₁₃ 242—244°, Schmp. 116° bis 117° (ber. Cl 10.61, gef. Cl 10.70). Pikrat: Schmp. 209°.

^{a)} Nach 45 Stdn. 5.3 g.

4. *N*-Äthyl-[*o*-chlor-phenyl]-*N'*-phenyl-benzamidin, $C_6H_5.C(:N.C_6H_5).N(C_2H_5).C_6H_4.Cl(o)$. Aus 19 g Base: 1.5 g. Sdp.₁₃ 240°. Krystallisiert sehr langsam und schmilzt dann bei 123° (ber. Cl 10.61, gef. Cl 10.38). Pikrat: Schmp. 177°.

5. *N*-Methyl-[*o*-brom-phenyl]-*N'*-phenyl-benzamidin, $C_6H_5.C(:N.C_6H_5).N(CH_3).C_6H_4.Br(o)$. Aus 24.8 g Base: 1.9 g. Sdp.₁₃ 245°, Schmp. 107—110° (ber. Br 21.92, gef. Br 21.61). Das Pikrat ist ölig.

5a. *N*-Methyl-[*o*-brom-phenyl]-*N'*-*p*-tolyl-benzamidin, $C_6H_5.C(:N.C_6H_4.CH_3(p)).N(CH_3).C_6H_4.Br(o)$. Aus 24.5 g Base: 2.1 g. Sdp.₁₄ 250°, Schmp. 103° (ber. Br 21.11, gef. Br 20.89). Pikrat: Schmp. 204°.

6. *N*-Methyl-[*o*-methoxy-phenyl]-*N'*-phenyl-benzamidin, $C_6H_5.C(:N.C_6H_5).N(CH_3).C_6H_4.OCH_3(o)$. Aus 18.2 g Base: 5.9 g. Sdp.₁₃ 252—255°, Schmp. 114° (ber. N 8.86, gef. N 8.66). Pikrat: Schmp. 137°.

6a. *N*-Methyl-[*o*-methoxy-phenyl]-*N'*-*p*-tolyl-benzamidin, $C_6H_5.C(:N.C_6H_4.CH_3(p)).N(CH_3).C_6H_4.OCH_3(o)$. Aus 16.1 g Base: 5.7 g. Sdp.₁₃ 252—255°, Schmp. 106° (ber. C 8.00, H 6.66; gef. C 8.02, H 6.84). Pikrat: Schmp. 168°.

7. *N*-Methyl-[*o*-phenoxy-phenyl]-*N'*-phenyl-benzamidin, $C_6H_5.C(:N.C_6H_5).N(CH_3).C_6H_4.OC_6H_5(o)$. Aus 19.9 g Base: 2 g. Sdp.₁₃ 275—280°. Dickölig, nicht krystallisierbar. Chlorhydrat: Schmp. 238° ($C_{26}H_{23}ON_2Cl$). Ber. C 75.27, H 5.55. Gef. C 75.44, H 5.61.

8. *N*-Methyl-*N*-phenyl-*N'*-phenyl-benzamidin, $C_6H_5.C(:N.C_6H_5).N(CH_3).C_6H_5$. Aus 14.2 g Base: 13.9 g°. Sdp.₁₃ 226—228°, Schmp. 47°. Pikrat: Schmp. 189°.

9. *N*-Äthyl-*N*-phenyl-*N'*-phenyl-benzamidin, $C_6H_5.C(:N.C_6H_5).N(C_2H_5).C_6H_5$. Aus 16.1 g Base: 7.7 g. Sdp.₁₃ 225°, Schmp. 88° (ber. N 9.33, gef. N 9.58). Das Pikrat ist ölig.

10. *N*-Methyl-*N*-*m*-tolyl-*N'*-phenyl-benzamidin, $C_6H_5.C(:N.C_6H_5).N(CH_3).C_6H_4(CH_3)(m)$. Aus 16.1 g Base: 14.8 g. Sdp.₁₃ 232—234°, Schmp. 98° (ber. N 9.33, gef. N 9.48). Pikrat: Schmp. 181°.

11. *N*-Methyl-*N*-[*m*-chlor-phenyl]-*N'*-phenyl-benzamidin, $C_6H_5.C(:N.C_6H_5).N(CH_3).C_6H_4.Cl(m)$. Aus 18.8 g Base: 12.7 g. Sdp.₁₃ 238—240°. Krystallisiert sehr langsam. Schmp. 89° (ber. Cl 11.08, gef. Cl 10.94). Pikrat: Schmp. 188°.

305. Julius v. Braun und Kurt Hamann: Über den Zerfall quartärer Ammoniumhydroxyde (VII. Mitteil.).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 3. September 1932.)

Für die Bildung eines Olefins aus einem an den Stickstoff in einem quartären Ammoniumhydroxyd $R.N(CH_3)_3.OH$ gebundenen Rest R ist nach der Theorie von Ingold¹⁾ ein H-Atom maßgebend, das sich am zum N β-ständigen C-Atom in R befindet: je lockerer es gebunden ist, je mehr Neigung es hat — dank der Elektronen-Struktur seiner Umgebung —, als Proton abgestoßen zu werden, um so ergiebiger erfolgt die Olefin-Bildung. Ist R so verzweigt gebaut, daß es über zwei verschiedene solche H-Atome verfügt, dann kann die Olefin-Bildung in zwei Richtungen verlaufen, und man kann von vornherein als sehr wahrscheinlich annehmen, daß sie es auch wirklich tun wird, und zwar in Brägen, die etwa dem Verhältnis der Bindungs-Festigkeiten der beiden H-Atome bei der Zerfalls-Temperatur entsprechen werden.

¹⁾ (nach 24 Stdn.). Nach 2½ Stdn.: 4.8 g.

¹⁾ Journ. chem. Soc. London 1927, 915.