

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.<sub>13</sub> 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.<sub>13</sub> 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.<sub>14</sub> 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.<sub>13</sub> 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.<sub>13</sub> 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.<sub>13</sub> 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.<sub>13</sub> 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.<sub>13</sub> 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.<sub>13</sub> 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.<sub>13</sub> 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.]

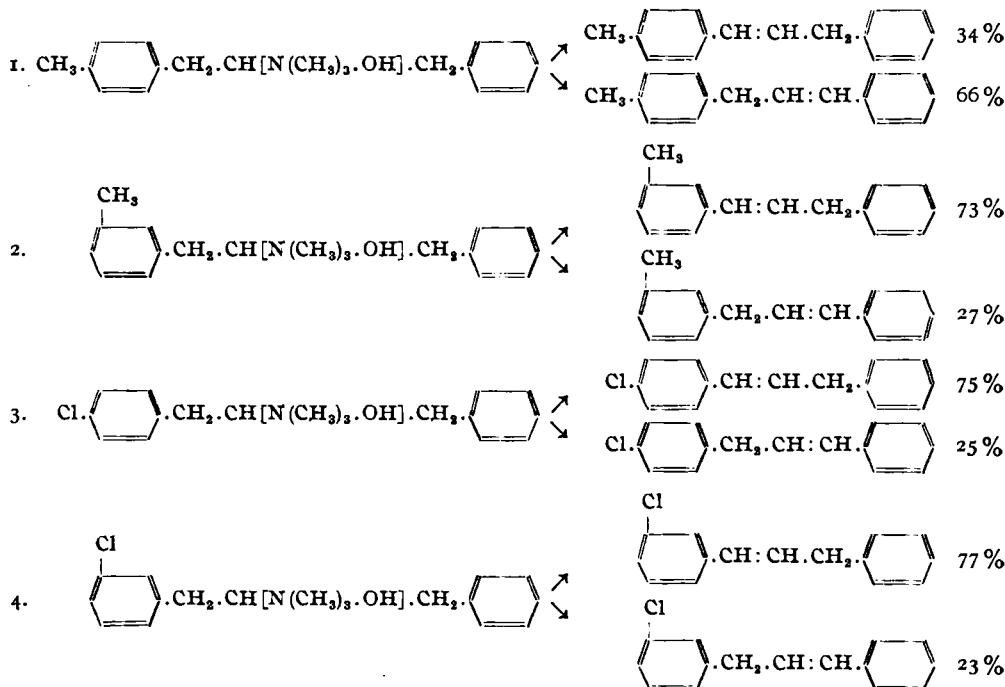
(Eingegangen am 3. September 1932.)

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 Ingold<sup>1)</sup> 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.

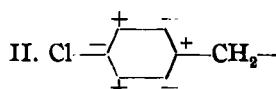
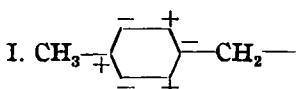
<sup>1)</sup> (nach 24 Stdn.). Nach 2½ Stdn.: 4.8 g.

<sup>1)</sup> Journ. chem. Soc. London 1927, 915.

Wir haben zur Prüfung dieser Angelegenheit einige Verbindungen herangezogen, bei denen gewisse Überlegungen uns von vornherein einen wenigstens qualitativen Vergleich der Bindungs-Festigkeit der zwei fraglichen H-Atome erlaubt haben, und zwar waren es die quartären Basen 1-4 vom Typus X.Ar.CH<sub>2</sub>.CH[N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.OH].CH<sub>2</sub>.Ar.



Bei 1, 2 und 3 lagen die Verhältnisse klar: die zur N-haltigen Seitenkette *para*-ständige Methylgruppe wirkt bekanntlich so, daß sich im aromatischen Ring eine Verteilung der Ladungen gemäß Schema I einstellt, das in CH<sub>2</sub>, H und C verbindende Elektronen-Paar wird nach H hin verschoben, dessen Ionisierbarkeit nimmt ab; umgekehrt muß bei *meta*-Stellung der CH<sub>3</sub>-Gruppe das Gegenteil, eine Verschiebung des Elektronen-Paares in CH nach C hin und erhöhte Ionisierbarkeit des H, eintreten, und das Gleiche ist bei *para*-Stellung des Chlors mit seiner elektronen-anziehenden Wirkung im Sinne von II zu erwarten. Mit dieser Erwartung stimmen die in der letzten



Spalte mitgeteilten Ergebnisse unserer Versuche überein. Bei 4 lagen die Verhältnisse von vornherein weniger klar: die vom Cl ausgehende, von Atom zu Atom sich fortpflanzende Wirkung würde an sich eine dem *para*-ständigen Methyl analoge Beeinflussung des H in der CH<sub>2</sub>-Gruppe erwarten lassen; diese Wirkung kann aber, wie in anderen Fällen wahrscheinlich gemacht

worden ist<sup>2)</sup>), überdeckt und überkompensiert werden durch eine direkt durch den Raum sich erstreckende elektronen-anziehende Cl-Wirkung (die natürlich auch in 3 neben der induzierten wohl anzunehmen ist), und das scheint, wie ein Blick auf die Zahlenreihe zeigt, tatsächlich zuzutreffen.

Wir glauben, auf Grund dieser Versuche annehmen zu können, daß der von uns beschrittene Weg sich geeignet erweisen wird, Bindungs-Festigkeiten von H-Atomen der CH<sub>2</sub>-Gruppen miteinander auch in komplizierter gebauten Benzylresten zu vergleichen, dort, wo die Wirkung der Substituenten des Benzolkerns weniger durchsichtig ist; es wird vielleicht umgekehrt der Charakter dieser Wirkung sich gerade aus dem Studium der Zerfallsprodukte ableiten lassen.

### Beschreibung der Versuche.

Die Darstellung des für die Versuche benötigten Materials war in experimenteller Beziehung einfach, denn sie bestand in der Gewinnung der Malonester Ar.CH<sub>2</sub>.C(CO<sub>2</sub>R)<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.Ar', Umformung in die Monocarbonsäuren Ar.CH<sub>2</sub>.CH(CO<sub>2</sub>H).CH<sub>2</sub>.Ar', ihrer Überführung in die primären Amine Ar.CH<sub>2</sub>.CH(NH<sub>2</sub>).CH<sub>2</sub>.Ar' und deren erschöpfender Methylierung; auch die Spaltung und Isolierung der Diaryl-propen-Gemische bot keine Schwierigkeiten; dagegen war es nicht einfach, eine Methode zu finden, um in dem bei der Spaltung jeder der vier Basen entstehenden Isomeren-Paar das Mengen-Verhältnis der Isomeren zu bestimmen. Bei der Lösung einer ähnlichen Aufgabe hat kürzlich Shoppee<sup>3)</sup> in Gemischen von Isomeren Ar.CH<sub>2</sub>.C(CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>):CH.Ar' und Ar.CH:C(CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).CH<sub>2</sub>.Ar', die mit NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> bis zu einem Gleichgewicht in einander umwandelbar sind, dieses Gleichgewicht durch thermische Analyse des bei der Verseifung des Ester-Gemisches entstehenden Säure-Gemisches festgestellt, während Ingold und Shoppee<sup>4)</sup> das in dem System CH<sub>3</sub>O.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH<sub>2</sub>.CH:CH.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> + CH<sub>3</sub>O.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH:CH.CH<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (gleichfalls durch NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) herstellbare Gleichgewicht durch Beachtung der Lichtbrechungs-Indices, die für die reinen Isomeren etwas verschieden sind, ermittelten.

Bei unseren vier Isomeren-Paaren entschlossen wir uns, da die beiden physikalischen Methoden nicht in Frage kamen, den oxydativen Abbau mit Ozon anzuwenden, stellten aber zunächst fest, daß es in keinem der vier Fälle gelingt, weder die jedesmal entstehenden vier Aldehyde durch geeignete Derivate, noch die aus den Aldehyden durch Nach-oxydation erhältlichen vier Säuren auch nur annähernd von einander zu trennen. Wir ermittelten aber folgendes: Erwärm't von Phenyl-acetaldehyd mit verd. Schwefelsäure, so unterliegt er bekanntlich schnell einer Selbstkondensation; setzt man vorher einen aromatischen Aldehyd zu, so tritt neben die Selbstkondensation eine Kondensation mit dem letzteren, und nur ein Teil des letzteren ist wiedergewinnbar; er ist aber bei allen *p*- und *m*-substituierten Aldehyden gleich, d. h. sie treten gleich leicht mit Phenyl-acetaldehyd in Reaktion. Läßt man daher beispielsweise verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf ein Gemisch von *n* Mol. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CHO, *m* Mol. *p*-CH<sub>3</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CHO und (*n* + *m*) Mol. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH<sub>2</sub>.CHO einwirken, so läßt sich nach etwa 1/2-stdg. Einwirkung mit Wasserdampf ein Gemisch von C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CHO und *p*-CH<sub>3</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CHO abtreiben, deren molares

<sup>2)</sup> vergl. besonders Ingold, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 48, 797 [1929].

<sup>3)</sup> Journ. chem. Soc. London 1930, 968. <sup>4)</sup> Journ. chem. Soc. London 1929, 447.

Verhältnis sehr genau n:m ist. Damit war ein einfacher Weg geschaffen, der das Mengen-Verhältnis zweier isomerer Diaryl-propene durch das analytisch leicht zu ermittelnde Mengen-Verhältnis zweier aus ihnen oxydativ erhältlichen aromatischen Aldehyde zu bestimmen erlaubte. Daß dieses Verhältnis wirklich dem entspricht, in welchem sich die Isomeren bei der Spaltung der quartären Ammoniumbasen bilden, und nicht durch den Einfluß des wäßrig-alkalischen Mediums nachträglich verschoben wird, kann einmal aus Feststellungen von Ingold und von Shoppee (l. c.) entnommen werden, und folgt zweitens aus später in anderem Zusammenhang zu publizierenden Beobachtungen über das krystallisierte, einheitliche, leicht zu identifizierende  $\alpha$ -Naphthyl-phenyl-propen,  $\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$  vom Schmp.  $75^\circ$ .

i. [Benzyl-*p*-methylbenzyl-methyl]-amin,  
 $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3$  (*p*).

Das Chlorid der Benzyl-[*p*-methyl-benzyl]-essigsäure<sup>5)</sup> wurde in das Amid verwandelt (Schmp.  $134^\circ$ ; ber. N 5.53, gef. N 5.25), dieses in wenig Holzgeist gelöst, mit einer Lösung von 2 At. Na in  $\text{CH}_3\text{OH}$  und dann tropfenweise unter Wasser-Kühlung mit 2 At. Br versetzt; nach 10 Min. langem Erwärmen auf dem Wasserbade wurde verd. Essigsäure zugegeben und das ausfallende Urethan ausgeäthert. Es bleibt nach dem Abäthern in der fast berechneten Menge als gelbes Öl zurück, das nach mehrätigem Stehen zu einer gelblich-weißen, bei  $67^\circ$  schmelzenden Krystallmasse erstarrt; es wurde mit der 4-fachen Menge Kalk vermischt und im  $\text{N}_2$ -Strom aus einem Verbrennungsrohr destilliert; das gelblich-braune Destillat lieferte nach dem Fällen mit ätherischer Salzsäure und Zerlegen des Chlorhydrats mit 70% Ausbeute die in der Überschrift genannte Base. Sdp.<sub>12</sub>  $191-192^\circ$ .

0.1064 g Sbst.: 0.3321 g  $\text{CO}_2$ , 0.0813 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1508 g Sbst.: 8.1 ccm N ( $17^\circ$ , 745 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{N}$ . Ber. C 85.33, H 8.44, N 6.22. Gef. C 85.13, H 8.55, N 6.20.

Das Chlorhydrat schmilzt bei  $214^\circ$ , das Pikrat bei  $158^\circ$ , die Benzoylverbindung bei  $155^\circ$ .

Das mit Jodmethyl gewonnene quartäre Jodid ist in Chloroform leicht löslich und schmilzt nach dem Ausfällen mit Äther bei  $164^\circ$  (ber. J 32.15, gef. J 32.13). Die ihm entsprechende quartäre Base wurde unter Zusatz von Alkali im Vakuum gespalten und lieferte mit 95% Ausbeute das unter 12 mm bei  $181-184^\circ$  siedende Kohlenwasserstoff-Gemisch  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}$  ( $d_4^{22} = 1.0009$ ,  $n_D^{22} = 1.5965$ , Mol.-Ref. ber. 70.94, gef. 70.76).

0.1458 g Sbst.: 0.4931 g  $\text{CO}_2$ , 0.0981 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}$ . Ber. C 92.31, H 7.69. Gef. C 92.24, H 7.65.

Nachdem 5 g davon in Eisessig-Lösung ozonisiert und das Ozonisat in der üblichen Weise aufgearbeitet war, wurden 5 g eines nach Benzaldehyd und Phenyl-acetaldehyd riechenden Öls erhalten, von dem 3.8 g unter 12 mm zwischen  $69^\circ$  und  $115^\circ$  destillierten, während der Rest als zähe, dem selbstkondensierten Phenyl-acetaldehyd ganz ähnlich aussehende Masse zurückblieb. Das Destillat, das restlos von Semicarbazid gebunden wurde (Schmp. des Semicarbazons  $168-173^\circ$ ), wurde unter Röhren 30 Min. mit

<sup>5)</sup> A. 468, 277 [1929].

der 10-fachen Menge 2-n.  $H_2SO_4$  auf dem Wasserbade erwärmt, Wasserdampf durchgeleitet und das Destillat an Semicarbazid gebunden. Schmp. 209—210°.

Die Analysen ergaben im Durchschnitt: C 59.61, H 5.76, N 25.41, während sich für das Semicarbazon des Benzaldehyds C 58.90, H 5.52, N 25.77, für das des *p*-Tolylaldehyds C 61.02, H 6.22, N 23.73 berechnen.

Daraus folgt das auf S. 1581 mitgeteilte Verhältnis. Durch besondere Versuche überzeugten wir uns hier und in den 3 folgenden Fällen, daß im analysierten Semicarbazon-Gemisch keine Phenyl-acetaldehyde mehr enthalten waren (keine Bildung mit Wasserdampf nicht flüchtiger Produkte beim Zerlegen der Semicarbazone mit  $H_2SO_4$ ).

### 2. [Benzyl-*m*-methylbenzyl-methyl]-amin.

Das Amid der Benzyl-[*m*-methyl-benzyl]-essigsäure<sup>6)</sup> schmilzt bei 91° (ber. N 5.53, gef. N 5.61), das ebenso glatt wie in der *para*-Reihe entstehende Urethan  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot COOCH_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$  (*m*) bei 56°; das ihm entsprechende Amin (69% Ausbeute) hat den Sdp.<sub>12</sub> 194—195°.

0.1927 g Sbst.: 0.6038 g  $CO_2$ , 0.1456 g  $H_2O$ . — 0.1358 g Sbst.: 6.8 ccm N (19°, 769 mm).

$C_{16}H_{19}N$ . Ber. C 85.33, H 8.45, N 6.22. Gef. C 85.46, H 8.45, N 5.92.

Sein Chlorhydrat zeigt den Schmp. 161°, das Pikrat 175°, die Benzoylverbindung 130°.

Das quartäre Jodid (ber. J 32.15, gef. J 32.36) schmilzt bei 134°; die ihm entsprechende quartäre Base liefert bei der Spaltung mit 93% Ausbeute das bei 179—181°/12 mm siedende Gemisch der isomeren Kohlenwasserstoffe  $C_{16}H_{16}$  ( $d_4^{20} = 0.9981$ ,  $n_D^{20} = 1.5970$ , Mol.-Ref. ber. 70.94, gef. 70.99).

0.1194 g Sbst.: 0.4036 g  $CO_2$ , 0.0830 g  $H_2O$ .

$C_{16}H_{18}$ . Ber. C 92.31, H 7.69. Gef. C 92.19, H 7.78.

Die Ozonisierung und Aufarbeitung glich in Verlauf und Ausbeuten ganz den Versuchen in der *para*-Reihe. Die Analysen des Semicarbazons des durch  $H_2SO_4$  unangegriffenen Gemisches von Benz- und *m*-Toluylaldehyd ergaben: C 60.42, H 6.12, N 24.64.

### 3. [Benzyl-*p*-chlorbenzyl-methyl]-amin, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot Cl$ (*p*).

Der Benzyl-[*p*-chlor-benzyl]-malonester, der sich recht glatt aus Benzyl-malonester und *p*-Chlor-benzylbromid gewinnen läßt, siedet als dickes, farbloses Öl unter 12 mm bei 245—250° (ber. Cl 9.48, gef. Cl 9.92) und wird leicht zur Dicarbonsäure verseift. Wir haben sie ohne weitere Reinigung im Vakuum decarboxyliert (die  $CO_2$ -Abgabe beginnt schon bei 35° und verläuft auf dem Wasserbade sehr flott) und die Benzyl-[*p*-chlor-benzyl]-essigsäure durch Hochvakuum-Destillation gereinigt. Sie geht unter 0.2 mm bei 220—223° als dickes Öl über, erstarrt alsbald und schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Petroläther bei 88°.

0.1342 g Sbst.: 0.3456 g  $CO_2$ , 0.0644 g  $H_2O$ .

$C_{16}H_{18}O_2Cl$ . Ber. C 69.95, H 5.47. Gef. C 70.24, H 5.37.

<sup>6)</sup> A. 468, 277 [1929].

Ihr Amid schmilzt bei  $151^{\circ}$  (ber. N 5.12, gef. N 5.47) und liefert quantitativ das bei  $100^{\circ}$  schmelzende Urethan der in der Überschrift genannten Base. Die durch Kalk-Destillation gewonnene Base selber ist dickölig, farblos und zeigt den Sdp.<sub>12</sub>  $212-214^{\circ}$ .

0.1667 g Sbst.: 0.4508 g CO<sub>2</sub>, 0.0960 g H<sub>2</sub>O. — 0.2442 g Sbst.: 12 ccm N (24°, 748 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>NCl. Ber. C 73.32, H 6.52, N 5.70. Gef. C 73.75, H 6.45, N 5.56.

Das Chlorhydrat schmilzt bei  $212^{\circ}$ , die Benzoylverbindung bei  $155^{\circ}$ .

Das quartäre Jodmethyлат, das auch in Chloroform leicht löslich ist, wird bei  $216^{\circ}$  flüssig (ber. J 30.56, gef. J 30.20). Der Sdp. des bei der Spaltung erhaltenen chlor-haltigen Olefin-Gemisches lag unter 12 mm Druck bei  $202-205^{\circ}$ .

0.0962 g Sbst.: 0.2778 g CO<sub>2</sub>, 0.0524 g H<sub>2</sub>O. — 0.1740 g Sbst.: 0.1076 g AgCl.

C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>Cl. Ber. C 78.76, H 5.69, Cl 15.54. Gef. C 78.76, H 6.10, Cl 15.30.

$d_4^{20} = 1.1041$ ;  $n_D^{20} = 1.6065$ ; Mol.-Ref. ber. 71.34, gef. 71.44.

Nach der Ozonisierung und der vorhin beschriebenen Aufarbeitung wurde ein Gemisch der Semicarbazone des Benz- und *p*-Chlor-benzaldehyds erhalten vom Schmp.  $213-215^{\circ}$  und der Zusammensetzung: C 51.20, H 4.88, N 22.46, Cl 13.82, während sich für die reinen Einzel-semicarbazone C 58.90, H 5.52, N 25.77 und C 48.61, H 4.05, N 21.27, Cl 17.94 berechnen.

#### 4. [Benzyl-*m*-chlorbenzyl-methyl]-amin.

Der gleichfalls noch unbekannte Benzyl-[*m*-chlor-benzyl]-malonester (aus Benzyl-malonester und *m*-Chlor-benzylbromid) siedet unter 12 mm bei  $240-245^{\circ}$ .

0.1328 g Sbst.: 0.3258 g CO<sub>2</sub>, 0.0757 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>Cl. Ber. C 67.27, H 6.19. Gef. C 66.91, H 6.38.

Er liefert beim Verseifen eine auch schon bei relativ tiefer Temperatur CO<sub>2</sub> abspaltende Dicarbonsäure. Die dabei entstehende dickölige Benzyl-[*m*-chlor-benzyl]-essigsäure geht im Hochvakuum unzersetzt über ( $200-215^{\circ}$ , 0.1 mm) und erstarrt dann schnell zu einer farblosen Krystallmasse vom Schmp.  $71^{\circ}$ .

0.1117 g Sbst.: 0.2870 g CO<sub>2</sub>, 0.0574 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>Cl. Ber. C 69.95, H 5.47. Gef. C 70.07, H 5.75.

Ihr bei  $69^{\circ}$  schmelzendes Amid konnte in Holzgeist-Lösung mit fast theoretischer Ausbeute in das bei  $99^{\circ}$  schmelzende Methylurethan des in der Überschrift genannten Amins umgeformt werden, das weiterhin mit 70% d. Th. das Amin selber lieferte. Es siedet unter 12 mm bei  $210-213^{\circ}$ .

0.0955 g Sbst.: 0.2562 g CO<sub>2</sub>, 0.0571 g H<sub>2</sub>O. — 0.1778 g Sbst.: 8.3 ccm N (22°, 759 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>NCl. Ber. C 73.32, H 6.52, N 5.70. Gef. C 73.17, H 6.69, N 5.40.

Sein Chlorhydrat zeigt den Schmp.  $204^{\circ}$ ; das Pikrat schmilzt bei  $178^{\circ}$ , die Benzoylverbindung bei  $162^{\circ}$ .

Das bei  $196^{\circ}$  schmelzende quartäre Jodmethyлат (ber. J 30.56, gef. J 30.34) führte nach der Entjodung und Spaltung mit fast 90% Ausbeute

zu einem Olefin-Gemisch  $C_{15}H_{13}Cl$ , dessen Sdp. unter 12 mm Druck bei 200—202° lag.

0.1488 g Sbst.: 0.4283 g  $CO_2$ , 0.0758 g  $H_2O$ . — 0.1342 g Sbst.: 0.0826 g  $AgCl$ .

$C_{15}H_{13}Cl$ . Ber. C 78.76, H 5.69, Cl 15.54. Gef. C 78.50, H 5.70, Cl 15.23.

$d_4^{21} = 1.1110$ ;  $n_D^{21} = 1.6070$ ; Mol.-Ref. ber. 71.34, gef. 71.02.

Nach der Ozonisierung und  $H_2SO_4$ -Behandlung des von 60—115° (12 mm) siedenden Aldehyd-Gemisches wurde ein mit Wasserdampf flüchtiges Gemisch von Benz- und *m*-Chlor-benzaldehyd erhalten, dessen bei 219 bis 221° schmelzendes Semicarbazone bei der Analyse C 51.34, H 5.12, N 22.13, Cl 14.66 ergab, was ungefähr den bei der *p*-Chlorverbindung erhaltenen Werten entspricht.

### 306. Hermann Leuchs, Gerhard Wulkow und Heinz Gerland: Anlagerung von Säurehalogeniden an Indolenine (Über Indolenine, V. Mitteil.).

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

(Eingegangen am 6. September 1932.)

In den früheren Arbeiten ist festgestellt, daß eine Reihe von Indoleninen Phenyl-hydrazin und Ammoniak, Bisulfit oder organische Säure-anhydride zu zumeist sehr beständigen Körpern anlagert. Schon vorher war bekannt, daß bei der Benzoylierung solcher Basen nach Schotten-Baumann nicht immer einfache Monacylderivate entstanden, sondern bisweilen noch 1 Mol. Wasser fester gebunden wurde. Diese Reaktion wurde von uns so gedeutet<sup>1)</sup>, daß nicht etwa Benzoesäure oder ihr Anhydrid aufgenommen wird, weil ja Alkali zugegen ist, bzw. unsere gegen Lauge ziemlich beständigen Dibenzoyl-körper entstehen müßten. Sondern es sollte Benzoylchlorid an die Gruppe N:C gehen und  $C_6H_5.CO.N(Cl):C$  durch Bindungswechsel  $C_6H_5.CO.N.CCl$  bilden. Der Rest :C:Cl kann dann zu C(OH) verseift werden oder sich bei Vorliegen von :CCl.CH<sub>3</sub> in :C:CH<sub>2</sub> verwandeln. Die Analogie zur Anlagerung der Anhydride besteht darin, daß man ja auch etwa das Benzoylchlorid als Anhydrid der Benzoe- und HCl-Säure ansehen kann.

Zur Prüfung dieser Theorie ließen wir auf vier Indolenine Säurechloride in berechneter Menge bei Abwesenheit von Laugen und Wasser einwirken. Das 3,3-Dimethyl-indolenin ( $C_{10}H_{11}N$ )<sub>3</sub> reagierte mit Benzoylchlorid in der Tat unter Erwärmung, und freie Base war nicht mehr nachzuweisen. Zwar krystallisierte das erwartete 1-Benzoyl-2-chlor-3,3-dimethyl-indolin nicht, aber daß es wirklich und quantitativ entstanden war, wurde durch die glatten Umsetzungen zu bekannten Körpern: mit Wasser zu 93% des 2-Indolinols, mit Methylat zu 74% 2-Methoxy-indolin, mit Ammoniak zu 63% 2-Aminobase, und mit Silberbenzoat zu 88% 1-O<sup>2</sup>-Di-benzoyl-3,3-dimethyl-2-indolinol sichergestellt. Silberacetat lieferte einen gemischten 1-Benzoyl-O<sup>2</sup>-acetylkörper.

Auch die Umsetzung des Indolenins mit Acetylchlorid ergab ein harziges Produkt, das als 2-Chlorderivat durch die Verwandlung in die

<sup>1)</sup> B. 62, 873 [1929]; dort Zitate.