

Tri-*p*-tolyl-aluminium-Ätherat,  $(C_7H_7)_3Al, (C_2H_5)_2O$ .

Kryoskopisch:

Einwaage in g	Benzol in g	Gefrp.- Erniedr. $\Delta^0$	Konz. in Mol/l (18°)	Gef. Mol.-Gew.	Ber. Mol.-Gew.
0.4451	22.05	0.318	0.0476	335.3	374.2

Ebullioskopisch:

Einwaage in g	Benzol in g	Sdp.- Erhöh. $\Delta^0$	Konz. in Mol/l b. Sdp.	Gef. Mol.-Gew.
0.3323	9.60	0.249	0.0753	357.1
0.4218	9.13	0.328	0.1005	361.9

Offenbar liegen die Verhältnisse hier wie bei der Phenylverbindung.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sind wir für die Unterstützung der Arbeit zu Dank verpflichtet.

### 370. Julius v. Braun und August Friedsam: Hafffestigkeit organischer Reste (VII. Mitteil.).

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

(Eingegangen am 18. August 1930.)

In der V. Mitteilung<sup>1)</sup> ist gezeigt worden, daß die Einführung von Halogen die Bindungsfestigkeit des Benzyl-Restes an den Stickstoff erhöht, daß das Jod mehr festigend als das Brom, das Brom mehr festigend als das Chlor wirkt, und daß endlich die Halogen-Substitution in *ortho*-Stellung zu  $CH_2$  sich mehr festigend als die *meta*-Substitution bemerkbar macht und die *meta*-Substitution wiederum wirksamer als die *para*-Substitution ist. Mit anderen Worten: die bindungsfestigende Wirkung der drei genannten Halogene nimmt ab mit ihrem Atomgewicht und mit ihrer Entfernung von Stickstoff. Es war in Anbetracht dieser einfachen Gesetzmäßigkeit von besonderem Interesse auch das vierte Halogen, das Fluor, in den Kreis der Untersuchung hineinzubeziehen, und die schöne, in den letzten Jahren von Schiemann ausgearbeitete Methode zur Gewinnung aromatischer Fluorverbindungen hat uns erlaubt, in genügender Menge und Mannigfaltigkeit ein Material darzustellen, das uns die Klärung der Frage nach dem vom Fluor ausgeübten Einfluß ermöglicht hat.

Unter Berücksichtigung der vom Chlor, Brom und Jod ausgeübten Wirkung war zwar zu erwarten, daß das *p*-Fluor-benzyl vom Stickstoff weniger fest als das *p*-Chlor-benzyl, fester dagegen als das Benzyl gebunden werden würde; indessen bietet bekanntlich die Chemie des Fluors so viel Eigentümlichkeiten, daß wir auch mit einer Abweichung von diesem scheinbar klar vorgeschriebenen Verhalten rechnen mußten. Eine solche Abweichung trat in der Tat in die Erscheinung: in seinem Einfluß auf die Bindungsfestigkeit des Benzyls an den Stickstoff erweist sich *p*-ständiges Fluor dem Wasserstoff ungefähr gleich: bei Anwesenheit von  $C_6H_5 \cdot CH_2$  — und  $F(p) \cdot C_6H_4 \cdot CH_2$  — werden beide Reste durch  $Br \cdot CN$  vom N in fast gleichem Betrage abgelöst, und wie bei gleichzeitiger Anwesenheit von  $C_6H_5 \cdot CH_2$  — und

<sup>1)</sup> A. 440, 249 [1926].

$\text{CH}_3(p) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2$  — nur der methyl-haltige Rest und bei Anwesenheit von  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2$  — und  $\text{Cl}(p) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2$  — nur der Benzyl-Rest eliminiert wird, so wird aus Basen, die die Reste  $\text{F}(p) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2$  — und  $\text{CH}_3(p) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2$  — tragen, nur der Methyl-benzyl-Rest entfernt, und bei gleichzeitigem Vorhandensein von  $\text{F}(p) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2$  — und  $\text{Cl}(p) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2$  — tritt nur  $\text{F}(p) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2$  — aus. Aus dieser fast völligen Gleichheit des von Wasserstoff und *p*-ständigem Fluor ausgehenden Einflusses, konnte im voraus geschlossen werden, daß auch *meta*- und *ortho*-ständiges Fluor nur wenig den Benzyl-Rest, in den sie eingefügt sind, in seiner Bindungs-Festigkeit beeinflussen werden. In diesem Sinne fielen in der Tat unsere Versuche aus: *p*-Fluor-benzyl- und *o*-Fluor-benzyl treten aus dem Amin  $\text{F}(p) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot (o) \text{F}$  bei der Behandlung mit  $\text{Br} \cdot \text{CN}$  nebeneinander aus — die Menge des abgelösten *p*-Restes überwiegt hier etwas —, und *m*-Fluorbenzylbenzyl-sulfid,  $\text{F}(m) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  (für Sulfide gelten sonst im ganzen dieselben Gesetzmäßigkeiten wie für tertiäre Amine) liefert mit  $\text{Br} \cdot \text{CN}$  *m*-Fluor-benzylbromid neben Benzylbromid. Zusammenfassend kann man also sagen, daß das leichteste der Halogene ein beliebiges aromatisches Wasserstoffatom im Benzyl ersetzen kann, ohne daß die Festigkeit der Bindung des Benzyls an N und S so erhöht wird, wie dies beim Ersatz des Wasserstoffs durch Chlor, Brom und Jod der Fall ist.

Die Erscheinung ist fürs erste ebenso schwer zu deuten, wie vieles andere im Verhalten organischer Fluorverbindungen, z. B. die geringe Atomrefraktion des Fluors. Die Masse des Fluoratoms kann als bestimmender Faktor kaum eine Rolle spielen, da sich dann das Fluor in seinem Einfluß zwischen H und Cl und nicht ganz dem H zur Seite stellen würde. Es bleibt somit nur die Annahme übrig, daß der Atombau des organisch gebundenen Fluors an den des Wasserstoffs erinnert; aber die einfachste Hypothese, die formal die Schwierigkeiten lösen könnte, daß nämlich von den 9 Fluor-Elektronen die zwei Elektronen der K-Schale und 6 Elektronen der L-Schale eine edelgas-ähnliche Anordnung annehmen:  $(:\ddot{\text{F}}:)$  scheint, so weit wir übersehen, mit dem Prinzip von Pauly unvereinbar zu sein. Wir hoffen, daß eine eingehendere Bearbeitung der durch das Fluor bedingten Erscheinungen der sogenannten „sterischen Hinderung“ uns in der Erkenntnis der Verhältnisse etwas weiter bringen wird.

### Beschreibung der Versuche.

Für die Versuche dienten die tertiären Basen 1–6 und das gemischte Sulfid 7:

1.  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot (p) \text{F}$ .
2.  $\text{CH}_3(p) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot (p) \text{F}$ .
3.  $\text{CH}_3(p) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot (p) \text{F}$ .
4.  $\text{Cl}(p) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot (p) \text{F}$ .
5.  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot (o) \text{F}$ .
6.  $\text{F}(p) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot (o) \text{F}$ .
7.  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot (m) \text{F}$ .

Die zu ihrer Darstellung erforderlichen Benzylbromide mit *ortho*-, *meta*- und *para*-ständigem Fluor wurden aus den drei Toluidinen durch

Umwandlung in die drei Fluor-toluole und Bromierung der Methyl-Seitenkette gewonnen. Ihre Umsetzung mit den sekundären Aminen: Benzyl-methylamin, *p*-Methylbenzyl-methylamin usw. geschah durch Zusammenbringen des Bromids (1 Mol) mit 3–4 Mol Amin in der Kälte, 1-tägiges Stehenlassen bei Raumtemperatur und 1-stdg. Erwärmen auf ca. 60°: unter diesen Bedingungen läßt sich die nie ganz zu vermeidende Bildung quartärer Bromide sehr stark herabdrücken, und die Mitentstehung unerwünschter tertiärer Basen ((z. B.  $F \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot F$  aus  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_3$  und  $F \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot Br$ ), die bei höherer Temperatur aus den quartären Bromiden z. B.  $[(F \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5] Br$ , durch deren Spaltung resultieren können, wird ganz vermieden. Die Ausbeute an den völlig einheitlichen tertiären Basen betrug circa 40% der Theorie.

Die Umsetzung mit Bromcyan wurde in allen sechs Fällen so vorgenommen, daß  $BrCN$  (1 Mol) in das Amin unter Kühlung portionsweise eingetragen und das klare Gemisch  $\frac{1}{2}$  Stde. auf dem Wasserbad erwärmt wurde. Dann wurde mit Äther versetzt, wobei das Produkt der Anlagerung des durch Bromcyan abgespaltenen Bromids an die Ausgangs-Base (A) ausgefällt wurde; die ätherische Lösung wurde mit verd. Säure ausgeschüttelt, destilliert und das in weiten Grenzen übergehende Destillat (B), das aus Bromid und Cyanamid bestand, mit etwas überschüssigem Trimethylamin versetzt und 12 Stden. stehen gelassen. Durch Zusatz von Äther konnte dann die dem abgespaltenen Bromid  $R \cdot Br$  entsprechende quartäre Bromverbindung  $R \cdot N(CH_3)_3Br$  (C) ausgefällt und durch Ausschütteln des alkoholisch-ätherischen Filtrats mit Wasser und Destillation das Cyanamid (D) gewonnen werden. In ähnlicher Weise gestaltete sich auch die Aufarbeitung der aus 7 resultierenden Umsetzungsprodukte.

Wie schon aus dem in der Einleitung Gesagten hervorgeht, erwiesen sich nur bei 2, 3 und 4 die Produkte der Reaktion einheitlich; bei 1, 5, 6 und 7 resultieren stets Gemische von zwei Bromiden und zwei Cyanverbindungen. Die Verbindung 3 diente lediglich zur Kontrolle des bei 2 erzielten Resultates: sie sollte zeigen, ob der dritte Substituent in einem zwei Reste von Benzyl-Charakter enthaltenden Amin für den Ablauf der Reaktion ohne Einfluß ist, wenn er sich durch größere Haftfestigkeit auszeichnet. Das ist, wie sich herausstellte, der Fall, und das trifft, wie wir in Ergänzung früherer, mit  $CH_3(p) \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$  ausgeführter Versuche beim homologen Amin  $CH_3(p) \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5(3')$  zeigen konnten, auch hier zu.

#### Benzyl-*p*-fluorbenzyl-methylamin (1)

— aus Benzyl-methylamin und *p*-Fluor-benzylbromid — siedet unter 16 mm bei 168–170°, ist farblos und zeigt nur schwachen, basischen Geruch.

0.1038 g Sbst.: 0.2979 g  $CO_2$ , 0.0666 g  $H_2O$ .

$C_{15}H_{18}NF$ . Ber. C 78.56, H 7.04. Gef. C 78.27, H 7.18.

Es bildet ein in Alkohol spielend leicht lösliches, schwach hygroskopisches Chlorhydrat vom Schmp. 155–156°, ein aus Alkohol gut krystallisierendes Pikrat vom Schmp. 105° und ein in Alkohol sehr schwer lösliches Jodmethylat vom Schmp. 221° (ber. J 34.20; gef. J 34.07).

Das bei der Einwirkung von Bromcyan sich bildende quartäre Produkt A ist zunächst dickkölig, krystallisiert nach wochenlangem Stehen,

zeigt aber auch nach mehrmaligem Umlösen aus Alkohol-Äther einen sehr gedehnten Schmp. (140—170°). Das gleiche gilt für das aus dem äther-löslichen, unter 12 mm bei 80—150° siedenden Teil B mit  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$  isolierte Salz C: es ist hygroskopisch, schmilzt zwischen 201° und 210° und lieferte bei der Analyse Werte, die zwischen den für  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$  und  $\text{F}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$  berechneten liegen.

0.1357 g Sbst.: 0.2498 g  $\text{CO}_2$ , 0.0774 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1268 g Sbst.: 0.0977 g AgBr.

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{NBr}$ . Ber. C 52.16, H 7.01, Br 34.74. Gef. C 50.21, H 6.34, Br 32.78.

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{NBrF}$ . Ber. C 48.38, H 6.10, Br 32.22.

Der Schmp. von  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$  liegt bei 250°, reines  $\text{F}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ , das wir zum Vergleich darstellten, schmolz scharf bei 228—229°.

Ein ebensolches, in fast äquimolekularer Menge aus den Cyanamiden  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{CH}_3)\cdot\text{CN}$  und  $\text{F}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{CH}_3)\cdot\text{CN}$  bestehendes Gemisch stellt D dar, welches unter 12 mm um 140° siedet.

0.1455 g Sbst.: 0.3709 g  $\text{CO}_2$ , 0.0822 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2$ . Ber. C 73.93, H 6.90. Gef. C 69.52, H 6.28.

$\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_2\text{F}$ . Ber. C 65.82, H 5.53.

### *p*-Methylbenzyl-*p*-fluorbenzyl-methylamin (2)

— aus *p*-Methylbenzyl-methylamin und *p*-Fluor-benzylbromid — siedet unter 10 mm bei 166—168°.

0.1465 g Sbst.: 0.4215 g  $\text{CO}_2$ , 0.0986 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NF}$ . Ber. C 78.96, H 7.46. Gef. C 78.47, H 7.53.

Es ist charakterisiert durch ein sehr hygroskopisches Chlorhydrat vom Schmp. 183°, ein in Alkohol ziemlich leicht lösliches Pikrat vom Schmp. 110—112° und ein darin schwer lösliches Jodmethylat vom Schmp. 216—217°.

Das quartäre Produkt der Bromcyan-Einwirkung (A) konnte hier im Gegensatz zu 1 nicht zum krystallisieren gebracht werden, B (Sdp. 98—158°, 10 mm) lieferte mit Trimethylamin fast reines *p*-Methylbenzyl-trimethyl ammoniumbromid (Schmp. 180°, Mischprobe) und ein bei 148—154° (10 mm) siedendes Cyanamid, das den Analysen zufolge höchstens durch ganz geringe Mengen von  $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{CH}_3)\cdot\text{CN}$  verunreinigtes  $\text{F}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{CH}_3)\cdot\text{CN}$  darstellte. ( $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_2\text{F}$ . Ber. C 65.82, H 5.53. Gef. C 66.93, H 6.10).

Noch schärfer ließ sich der einheitliche Verlauf der Reaktion beim

### *p*-Methylbenzyl-*p*-fluorbenzyl-äthylamin (3)

verfolgen. Das zu seiner Darstellung dienende *p*-Methylbenzyl-äthylamin,  $\text{CH}_3(p)\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ , wurde aus *p*-Methylbenzylbromid (1 Mol) und Äthylamin (4 Mol) in Benzol-Lösung durch längeres Stehenlassen in der Kälte als farbloses Öl vom Sdp. 98—99° unter 10 mm dargestellt.

Es ist durch ein hygroskopisches Chlorhydrat vom Schmp. 189° und ein sehr tief (89°) schmelzendes Pikrat charakterisiert.

0.1408 g Sbst.: 0.4140 g  $\text{CO}_2$ , 0.1292 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}$ . Ber. C 80.47, H 10.14. Gef. C 80.31, H 10.27.

Die tertiäre fluor-haltige Base 3 siedet unter 10 mm um 175°.

0.1384 g Sbst.: 0.4018 g  $\text{CO}_2$ , 0.0950 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{NF}$ . Ber. C 79.33, H 7.84. Gef. C 79.18, H 7.68.

Sie liefert ein öliges Chlorhydrat, ein gleichfalls öliges Pikrat und ein Jodmethylat, das erst nach mehreren Tagen fest wird (Schmp. 122—125°).

Das quartäre Produkt der Bromcyan-Einwirkung konnte auch hier nicht kristallisiert erhalten werden. Der brom-haltige Bestandteil von B ergab, an  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$  gebunden, reines  $\text{CH}_3(p) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$  (Schmp.  $183^\circ$ , Mischprobe; ber. C 54.08, H 7.43, gef. C 53.77, H 7.25), das Cyanamid (Sdp.  $155^\circ$ , 10 mm) erwies sich als reine Fluorverbindung  $\text{F}(p) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CN}$ .

0.1126 g Subst.: 0.2799 g  $\text{CO}_2$ , 0.0654 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{F}$ . Ber. C 67.38, H 6.23. Gef. C 67.79, H 6.50.

#### Benzyl-*p*-methylbenzyl-äthylamin (3')

stellten wir aus Benzyl-äthylamin und *p*-Methyl-benzylbromid in der Kälte her und erhielten es als wasserhelles Öl vom Sdp.  $82^\circ$  unter 11 mm, dessen Salze keine Neigung zur Krystallisation zeigten.

0.1322 g Subst.: 0.4117 g  $\text{CO}_2$ , 0.1082 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{N}$ . Ber. C 85.29, H 8.85. Gef. C 84.94, H 9.16.

Aus der Reaktion mit Bromcyan ließ sich scharf schmelzendes und analysenreines *p*-Methylbenzyl-trimethyl-ammoniumbromid (Schmp.  $182^\circ$ ; ber. Br 32.75, gef. Br 32.55) und das ebenso reine Benzyl-äthyl-cyanamid (Sdp.<sub>12</sub>  $160^\circ$ ) fassen:

0.1206 g Subst.: 0.3302 g  $\text{CO}_2$ , 0.0830 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2$ . Ber. C 74.95, H 7.55. Gef. C 74.67, H 7.70.

#### *p*-Chlorbenzyl-*p*-fluorbenzyl-methylamin (4),

dargestellt aus *p*-Chlorbenzyl-methylamin und *p*-Fluor-benzylbromid, siedet unter 10 mm bei  $182-184^\circ$ .

0.1221 g Subst.: 0.3046 g  $\text{CO}_2$ , 0.0636 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{NCl}$ . Ber. C 68.29, H 5.74. Gef. C 68.04, H 5.83.

Die Salze zeichnen sich alle durch Krystallisationsfreudigkeit aus: das Chlorhydrat schmilzt bei  $160-161^\circ$ , das in kaltem Alkohol schwer lösliche Pikrat bei  $129^\circ$ , das ebenfalls schwer lösliche Jodmethylat bei  $210-212^\circ$ .

Ölig erhält man dagegen das quartäre Produkt der Bromcyan-Einwirkung. Der äther-lösliche Teil B liefert mit Trimethylamin ein quartäres Bromid, das nur wenig unterhalb des Schmelzpunktes von  $\text{F}(p) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$  schmilzt und der Analyse zufolge kaum die *p*-Chlorbenzyl-Verbindung enthält:

0.1358 g Subst.: 0.2410 g  $\text{CO}_2$ , 0.0762 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{NFBr}$ . Ber. C 48.38, H 6.10. Gef. C 48.40, H 6.28.

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{NClBr}$ . Ber. C 45.37, H 5.71,

und ein Cyanamid (Sdp.<sub>10</sub>  $166^\circ$ ), das umgekehrt die reine Chlorverbindung  $\text{Cl}(p) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CN}$  darstellt.

0.1202 g Subst.: 0.2647 g  $\text{CO}_2$ , 0.0559 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_2\text{Cl}$ . Ber. C 59.82, H 5.02. Gef. C 60.06, H 5.20.

$\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_2\text{F}$ . Ber. C 65.82, H 5.53.

#### Benzyl-*o*-fluorbenzyl-methylamin (5)

zeigt ähnlich der *p*-Fluorverbindung I einen doppelten Reaktionsverlauf, mit dem Unterschiede nur, daß die Ablösung des Benzyl-Restes überwiegt, so daß ähnlich wie bei der Chlor-Substitution eine Verschiebung des Fluors aus der *para*- in die *ortho*-Stellung eine Erhöhung der Bindungs-Festigkeit zur Folge hat.

Die tertiäre Base 5, die wir mit Hilfe von *o*-Fluor-benzylbromid darstellten, siedet unter 11 mm bei 158–160°.

0.1462 g Sbst.: 0.4210 g CO<sub>2</sub>, 0.0955 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>NF. Ber. C 78.56, H 7.04. Gef. C 78.53, H 7.31.

Die Salze krystallisieren ebensogut, wie die Salze der *p*-Fluorverbindung 1: Schmp. des Chlorhydrats 189°, des Pikrats 99°, des Jodmethylats 213°.

Von den bei der Reaktion mit Bromcyan erhaltenen Reaktionsprodukten zeigte das quartäre Bromid C einen von 182–200° liegenden unscharfen Schmp. (der Schmp. von C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH<sub>2</sub>.N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Br liegt bei 215°, der Schmp. des zum Vergleich von uns dargestellten Bromids F(*o*).C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH<sub>2</sub>.N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Br bei 225°) und ergab bei der Analyse:

0.1014 g Sbst.: 0.1911 g CO<sub>2</sub>, 0.0596 g H<sub>2</sub>O. — 0.2336 g Sbst.: 0.1826 g AgBr.

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>NBr. Ber. C 52.16, H 7.01, Br 34.74. Gef. C 51.40, H 6.58, Br 33.26.

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>NFBr. Ber. C 48.38, H 6.10, Br 32.21,

also Werte, die mehr nach der Benzyl-Seite hin liegen, während umgekehrt das bei 148–151° unter 12 mm siedende Cyanamid sich in der Zusammensetzung mehr dem fluor-haltigen Stoff F(*p*).C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH<sub>2</sub>.N(CH<sub>3</sub>).CN näherte.

0.1534 g Sbst.: 0.3782 g CO<sub>2</sub>, 0.0820 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>N<sub>2</sub>F. Ber. C 65.82, H 5.53. Gef. C 67.24, H 5.98.

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 73.93, H 6.90.

#### *p*-Fluorbenzyl-*o*-fluorbenzyl-methylamin (6).

Das zur Darstellung dieser tertiären Base dienende *p*-Fluorbenzylmethylamin, F(*p*).C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH<sub>2</sub>.NH.CH<sub>3</sub>, gewannen wir aus *p*-Fluorbenzylbromid mit überschüssigem benzolischen Methylamin und erhielten es als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 80–82° unter 14 mm.

0.2010 g Sbst.: 0.5070 g CO<sub>2</sub>, 0.1270 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>NF. Ber. C 69.02, H 7.25. Gef. C 68.79, H 7.07.

Die Salze sind nicht besonders krystallisationsfreudig und lassen sich erst nach mehrmaligem Umfällen ganz fest fassen. Das Chlorhydrat schmilzt bei 199°, das Pikrat bei 131°.

Die durch Kombination mit *o*-Fluor-benzylbromid resultierende tertiäre Base 6 destilliert unter 12 mm bei 164–166°.

0.1840 g Sbst.: 0.4901 g CO<sub>2</sub>, 0.0998 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>NF<sub>2</sub>. Ber. C 72.84, H 6.12. Gef. C 72.64, H 6.07.

Auch ihre Salze zeigen keine sehr große Tendenz zum Krystallisieren. Das sehr hygroskopische Chlorhydrat schmilzt bei 130°, das Pikrat bei 142°, das Jodmethylat bei 230°.

Behandelt man die Base mit Bromcyan, so erhält man ein äther-unlösliches, öliges quartäres Bromid und einen äther-löslichen Teil B (Sdp. 80–156°, 12 mm), der in der üblichen Weise der Einwirkung von Trimethylamin unterworfen wurde. Das gebildete quartäre Bromid von der Zusammensetzung F.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH<sub>2</sub>.N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Br schmolz bei 197–210°, genau wie ein aus *o*- und *p*-Fluorbenzyl-trimethyl-ammoniumbromid hergestelltes Gemisch. Das Cyanamid D zeigte den Sdp. 152–156° (12 mm) und eine auf F.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH<sub>2</sub>.N(CH<sub>3</sub>).CN genau stimmende Zusammensetzung.

0.1130 g Sbst.: 0.2715 g CO<sub>2</sub>, 0.0576 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>N<sub>2</sub>F. Ber. C 65.82, H 5.33. Gef. C 65.53, H 5.70.

Daß es kein einheitlicher Stoff ist und ein Gemisch der *o*- und *p*-Fluorbenzyl-Verbindung darstellen muß, konnten wir durch Verseifung zeigen. Erhitzt man es mit konz. Salzsäure 3 Stdn. auf 130°, so erhält man neben einer kleinen Menge eines wasser-unlöslichen, scharf riechenden Öls, in dem wohl *o*- und *p*-Fluorbenzylchlorid vorliegen dürfte, eine saure Lösung, aus der Alkali ein unter 12 mm um 75° siedendes fluor-haltiges Amin in Freiheit setzt.

Es liefert mit Pikrinsäure ein von 119—127° unscharf schmelzendes Pikrat, und ein gleiches Produkt wurde durch Vermischen der Pikrate des *p*- und des *o*-Fluorbenzylmethylamins gewonnen.

Von ihnen ist die *para*-Verbindung oben beschrieben. Die *ortho*-Base wurde in ganz der gleichen Weise mit Hilfe von *o*-Fluorbenzylbromid gewonnen. Sdp. 73°, 12 mm.

0.1644 g Sbst.: 0.4148 g CO<sub>2</sub>, 0.1060 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>NF. Ber. C 69.02, H 7.25. Gef. C 68.81, H 7.22.

Ihr Chlorhydrat schmilzt bei 160°, das Pikrat bei 139—140° und gibt mit dem bei 131° schmelzenden pikrinsauren Salz der *para*-Fluor-Base eine Depression auf 119° bis 128°.

#### Benzyl-*m*-fluorbenzyl-sulfid (7)

kann sehr glatt erhalten werden, wenn man Benzylmercaptan mit der Lösung von 1 Atom Na in Alkohol versetzt, 1 Mol *m*-Fluorbenzylbromid unter Rühren zutropfen läßt, die von NaBr durchsetzte Flüssigkeit 1 Stde. auf dem Wasserbad erwärmt, Wasser zusetzt, das abgeschiedene Öl in Äther aufnimmt, trocknet und im Hochvakuum destilliert: nach einem kleinen Vorlauf und nur einen kleinen Rückstand hinterlassend, geht es unter 0.2 mm bei 140—142° über; es ist schwach gelb gefärbt, riecht nur schwach und zeigt keine Neigung zum Festwerden.

0.1104 g Sbst.: 0.2914 g CO<sub>2</sub>, 0.0576 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>SF. Ber. C 72.36, H 5.64. Gef. C 72.30, H 5.84.

Setzt man es, genau so wie die tertiären benzyl-haltigen Basen mit Bromcyan um, so erhält man eine tiefgelbe Flüssigkeit, die mit Äther nur einen sehr geringen Niederschlag absondert. Das in Äther Lösliche destilliert unter 12 mm bei 76—140° und liefert nach der Behandlung mit (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N ein bei 185—197° schmelzendes, schwach hygroskopisches, quartäres Bromid, das sich als Gemisch von Benzyl- und *m*-Fluorbenzyl-trimethylammoniumbromid erweist.

0.1406 g Sbst.: 0.2601 g CO<sub>2</sub>, 0.0827 g H<sub>2</sub>O. — 0.2912 g Sbst.: 0.2298 g AgBr.

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>NBr. Ber. C 52.16, H 7.01, Br 34.79. Gef. C 50.45, H 6.58, Br 33.58.

C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>NFBr. Ber. C 48.38, H 6.10, Br 32.22.

Reines, zur Kontrolle aus F(*m*).C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH<sub>2</sub>.Br und N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> dargestelltes *m*-Fluorbromid zeigte den Schmp. 231° (ber. Br 32.22, gef. Br 32.31) und ergab, mit der quartären Benzylverbindung vermischt, eine Depression auf 185—195°. Im Filtrat vom quartären Bromid war ein Öl enthalten, das unter 12 mm bei 136—142° destillierte und die Zusammensetzung eines Gemisches von Benzylrhodanid, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH<sub>2</sub>.S.CN, und *m*-Fluorbenzylrhodanid, F(*m*).C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH<sub>2</sub>.S.CN, besaß.

0.1551 g Sbst.: 0.3388 g CO<sub>2</sub>, 0.0568 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>NS. Ber. C 64.38, H 4.73. Gef. C 59.58, H 4.10.

C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>NSF. Ber. C 57.44, H 3.62.